OCT 26 1921 ANNALEN
DER

# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. v. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

#### VIERTE FOLGE.

Band 65. Heft 7.

DER GANZEN REIHE 370 BANDES 7, HEFT.

#### KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERATISORORBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die "Annalen" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1921 erscheinen Bd. 64, 65 und 66 à 8 Hefte. Preis von Bd. 65 "K 60.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag. Ausgegeben zm 27. September 1921.

# Inhalt.

		Selte
1.	Paul Fröhlich. Die Gültigkeitsgrenze des geometrischen	
	Gesetzes der Lichtbrechung	577
2.	J. Soldner (1801). Über die Ablenkung eines Lichtstrahls	
	von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion eines	
	Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht. Mit einer Vor-	
	bemerkung von P. Lenard	598
3.	E. Gehrcke und L. C. Glaser. Über die Feinstruktur von	
	Bandenspektren	605
4.	P. Ehrenfest und V. Trkal. Ableitung des Dissoziations-	
	gleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende	
	Berechnung der chemischen Konstanten	
5.	P. Lenard. Zur Wasserfalltheorie der Gewitter	
	E. Gehrcke. Symmetrische, miteinander gekoppelte Linien-	
	gruppen im Eisenspektrum. (Hierzu Tafel III.)	
7.	W. Arkadiew. Die Theorie des elektromagnetischen Feldes	
	in ferromagnetischen Metallen und die Berechnungen von	
	R. Gans	

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9 <sup>L</sup>.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und swar möglichst in der in den "Portschritten der Physik" "hlichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

# 1. Die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung¹); ron Paul Fröhlich.

Inhaltsverzeichnis. § 1. Beschreibung der beobachteten Erscheinung. — § 2. Beobachtungsmethode. — § 3. Experimentelle Einrichtung. — § 4. Resultate der Beobachtungen.

#### § 1. Beschreibung der beobachteten Erscheinung.

In bezug der Fortpflanzungsrichtung des Strahles unterscheidet die geometrische Optik zwei Fälle der Lichtbrechung.

Erstens gehe das Licht vom optisch dichterem Medium gegen das optisch dünnere. Es sei  $\varphi_1$  der Einfallswinkel,  $\varphi_2$  der Brechungswinkel, n der Brechungsindex vom dünneren gegen das dichtere Medium, so ist n>1, dann folgt aus der elementaren Gesetzmäßigkeit der Brechung

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = n,$$

daß im Falle sin  $\varphi_1 \geq 1/n$  Totalreflexion eintreten muß und in das dünnere Medium kein Lichtstrahl eindringen kann. Aber die theoretischen Betrachtungen und auch die experimentellen Erforschungen führten gleicherweise zu dem Resultat, daß der Lichtvektor auch im Falle der Totalreflexion in das zweite, dünnere Medium eindringt, und die Amplitude des eindringenden Vektors dem Faktor

$$e^{-\frac{2\pi z_2}{\lambda_2}\sqrt{n^2\sin^2\varphi_1-1}}$$

proportional ist. Hier bedeutet  $z_3$  die Eindringungstiefe des Vektors und  $\lambda_2$  die Wellenlänge im dünneren Medium. Die Amplitude nimmt also mit der Eindringungstiefe sehr schnell ab. Totalreflexion kann folglich nur dann eintreten, wenn die Dicke des dünneren Mediums größer ist als die Eindringungs-

Vorgelegt im ungarischen Original der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 18. April 1921.

tiefe des Vektors. Diese Eindringungstiefe wurde schon vielmals experimentell erforscht.

Quincke1) benutzte bei seinen Untersuchungen zwei Prismen. Das erste Prisma ist von zwei ebenen Flächen und von einer Kugelfläche begrenzt. Die das zweite Prisma begrenzenden Flächen sind dagegen alle eben. Man preßt die Kugelfläche des ersten Prismas an eine ebene Fläche des zweiten, so daß sich die Flächen in einem Punkte berühren. Dann bleibt zwischen den Flächen eine sehr dünne Luftschicht von ungleicher Dicke. Wenn nun das Licht durch eine ebene Fläche des ersten Prismas in dessen Medium eindringt und die Kugelfläche unter kleinerem Einfallswinkel trifft als der Grenzwinkel der Totalreflexion, dann dringt das Licht in die Luftschicht und auch in das Medium des zweiten Prismas und es entstehen im gebrochenen und im reflektierten Licht Newtonsche Farbenringe. Wenn das in das erste Prisma eindringende Licht die Kugelfläche unter größerem Einfallswinkel trifft als der Grenzwinkel der Totalreflexion, dann würde in die Luftschicht und auch in das Medium des zweiten Prismas kein Lichtstrahl eindringen können und die Newtonschen Ringe würden verschwinden. Wenn man durch das zweite Prisma gegen das erste blickt, so sollte man an der Berührungsstelle der ebenen Fläche und der Kugelfläche nur einen beleuchteten Punkt sehen. Aber in der Wirklichkeit sieht man eine beleuchtete kreisscheibenförmige Fläche. Mit Hilfe des Durchmessers des belichteten Kreises können wir die Eindringungstiefe des Vektors bestimmen. Quincke legte zwischen die Prismen optisch verschiedene flüssige Medien und benutzte polarisiertes Licht.

E. Hall<sup>2</sup>) benutzte denselben Grundgedanken zur genaueren und erweiterten Untersuchung dieser Erscheinung. Hall verglich seine experimentellen Resultate mit den theoretischen Ergebnissen und fand eine fast genaue Übereinstimmung.

Cl. Schaefer und G. Groß<sup>3</sup>) prüften die Erscheinung im Falle elektrischer Wellen mit derselben Methode.

<sup>1)</sup> Qnincke, Pogg. Annalen 127. S. 199. 1866.

<sup>2)</sup> Elmer E. Hall, Physical Review 12. S. 73. 1902.

<sup>3)</sup> Cl. Schaefer u. G. Groß, Ann. d. Phys. 32. S. 648. 1910.

Gegen diese Methode erhob man den Einwurf, daß hier ein drittes Medium, nämlich das zweite Prisma die Natur der Totalreflexion stört.

W. Voigt¹) wollte mit seiner Methode den in das zweite, dünnere Medium eindringenden Vektor sichtbar machen und nicht die Eindringungstiefe bestimmen. Diese Methode besteht darin, daß man als Grenzfläche eine unter stumpfem Winkel geknickte Fläche benutzt, so daß zu ihren beiden Seiten Totalreflexion stattfindet. Aus der Kante des Knickes tritt dann ein sehr feines Lichtbündel aus.

Diese Methode und die dazu gefügten theoretischen Bemerkungen erregten eine langdauernde und scharfe Polemik.<sup>2</sup>)

Ich will nicht länger bei diesen allbekannten Resultaten verweilen und übergehe zum anderen, zum umgekehrten Fall der Lichtbrechung.

Es sei in der Nähe der Grenzfläche zweier optisch verschiedenen Medien, aber im optisch dünneren Medium eine punktförmige Lichtquelle. Die aus dieser ausgehenden Strahlen erleiden an der Grenzfläche der zwei Medien Brechung. Es sei  $\varphi_1$  der Einfallswinkel,  $\varphi_2$  der Brechungswinkel, n der der Brechungsindex des dünneren Mediums gegen das dichtere; dann ist n>1 und es muß nach dem einfachen Gesetz der Brechung:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = n;$$

im Fall  $\varphi_2 = \pi/2$ :

$$\sin \varphi_2 = \frac{1}{u} < 1$$
, also  $\varphi_2 < \frac{\pi}{2}$ 

sein.

i

1

e

t

e

d

r

e

d

t

8

10

n

n

S

r

r

it

it

ir

te

d

g.

n-

g

In diesem Falle wird zwar keine Totalreflexion auftreten, aber sämtliche gebrochene Strahlen müssen im optisch dichteren Medium innerhalb eines Kreiskegels fortschreiten, dessen Öffnungswinkel doppelt so groß ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion und dessen Achse die von der Lichtquelle gegen

<sup>1)</sup> W. Voigt, Ann. d. Phys. 67. S. 185. 1899.

Kettler, Ann. d. Phys. 67. S. 879. 1899; Voigt, Ann. d. Phys. 68. S. 135. 1899;
 S. 797. 1911;
 S. 866. 1911; Eichenwald;
 Ann. d. Phys. 35. S. 1037. 1911.

die Grenzfläche gezogene Normale ist. Nennen wir diesen Kegel den Grenzkegel der Totalreflexion. Es folgt, daß die sich im dünneren Medium befindliche punktförmige Lichtquelle, gil

de

al

in d

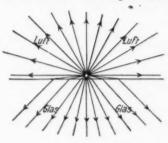


Fig. 1.

vom dichteren Medium aus betrachtet, nur innerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion sichtbar sein kann; außerhalb des Grenzkegels ist die Lichtquelle nicht sichtbar. theoretischen Betrachtungen und auch die experimentellen Forschungen beweisen, daß, wenn die punktförmige Lichtquelle sich von der Grenzfläche in sehr kleiner Entfernung, etwa in der Entfernung von der Größenordnung der Wellenlänge, befindet, dann wird sie auch außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion sichtbar. Daraus folgt daher, daß das Brechungsgesetz der geometrischen Optik die Gültigkeit verliert, wenn sich die Lichtquelle in einer sehr kleinen Entfernung von der ebenen Grenzfläche befindet. Die Theorie dieser Frage ist vollständig ausgearbeitet.1) Aber es ist die maximale Entfernung der Lichtquelle von der Grenzfläche experimentell noch nicht bestimmt, bei welcher die Lichtquelle außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion eben noch sichtbar ist. Mit anderen Worten: es ist experimentell diejenige Grenzentfernung einer Lichtquelle zu bestimmen, bei welcher das geometrische Gesetz der Brechung eben noch gültig ist, bzw. eben beginnt, ungültig zu werden, so daß bei größeren Entfernungen das Gesetz besteht, bei kleineren schon nicht mehr

J. Fröhlich, Mathematikai és Természettudományi Értesítő (Mathematische u. naturwissensch. Berichte, Budapest) 36. S. 453-517.

gilt, bzw. wie diese Maximale oder Grenzentfernung von der Wellenlänge des Lichtes von dem Beobachtungswinkel, von dem Brechungsindex und von dem Polarisationszustande abhängt.

#### § 2. Die Beobachtungsmethode.

Bei der Bestimmung dieser Entfernung ist die größte, fast unüberwindliche Schwierigkeit, daß man eine Lichtquelle von der Grenzfläche zweier Medien in sehr kleine Entfernung. in eine Entfernung von einigen Wellenlängen setzen und auch diese Entfernung genau bestimmen muß. Es ist nicht möglich, eine primäre Lichtquelle, wenn sie auch z. B. die Spitze einer glühenden Nadel wäre, in eine so kleine Entfernung zu setzen, weil der Ort der Spitze sich wegen der Glühung fortwährend verändert und. eigentlich durchaus nicht punktförmig ist, daher kann man auch die Entfernung nicht bestimmen. Ich benutzte daher auf Anraten des Herrn Prof. J. Fröhlich, der diese Entfernung qualitativ schon öfters beobachtet hatte, eine sekundäre Lichtquelle. Als eine solche diente mir ein Punkt einer intensiv beleuchteten Furche, welche auf eine Fläche eines Prismas gezogen war und zur Grenzfläche diente eine glatte Fläche eines zweiten Prismas. Es wäre zwar vorteilhaft, statt Prismen Glashalbkugeln zu benutzen, jedoch war deren Herstellung und geeignete Montierung in den letztverflossenen Jahren nicht gut möglich. Der horizontale Durchschnitt der Prismen ist ein gleichschenkeliges Dreieck und die Hypothenusenflächen der beiden sind Kugelflächen von sehr großem Krümmungsradius. Ich bezeichne das erste Prisma mit I. das zweite mit II (Fig. 2). Die Brechungswinkel haben folgende Werte:

$$\alpha_{\rm i} = 80^{\rm o}~7'~10'', \quad \beta_{\rm i} = 49^{\rm o}~55'~20'', \quad \gamma_{\rm i} = 49^{\rm o}~57'~30''$$
 und

$$\alpha_{_{\rm II}}\!=\,79^{\rm o}\,58'\,30'',\quad \beta_{_{\rm II}}\!=\,50^{\rm o}\,5'\,10'',\quad \gamma_{_{\rm II}}\!=\,49^{\rm o}\,56\,\,20''.$$

Die Prismen kann man in einen Messingrahmen setzen und mit Schrauben bei den Kanten  $\alpha$  zusammenpressen, so daß sich die Kugelflächen berühren. Bei solcher Einrichtung würden die Prismen aber entweder fortwährend in Berührung sein oder beim Nachlassen der Schrauben würden sie nicht

fl

li

F

1

fest in dem Rahmen stehen. Deshalb zog ich auf der Kugelfläche des Prismas II längs der Kanten  $\beta_{\Pi}$  und  $\gamma_{\Pi}$  eine sehr dünne und schmale Schicht flüssigen Gummis. Nach Trocknung der Gummischichten war es möglich, wegen der Elastizität derselben die Prismen bis zur Berührung zusammen zu pressen und auch voneinander zu entfernen, so daß sie auch nach Lockerung der Schrauben noch fest im Rahmen standen.

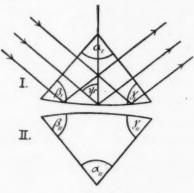


Fig. 2.

Durch die Mitte der Kugelfläche des Prismas I ist eine Furche gezogen. Die Furche ist sehr fein, bei gewöhnlichem Anblick kaum bemerkbar. Die Richtung der Furche ist horizontal, aber sie knickt in der Mitte in einem stumpfen Winkel. Diesen Knickpunkt kann man gut beobachten und auch fixieren. Wenn die Kugelfläche des Prismas I wie Fig. 2 zeigt, mit sehr intensivem Lichte beleuchtet wird, so werden die matten Teilchen der Furche zu sekundären Lichtquellen, welche nach allen Richtungen Strahlen zerstreuen. Die Tiefe der Furche liegt natürlich nicht an der Fläche des Prismas, sondern tiefer, aber beide Ränder der Furche müssen in der Prismenfläche liegen. Der Knickpunkt dieser intensiv beleuchteten Furche diente als sekundäre Lichtquelle. Diese punktförmige Lichtquelle sendet das Licht in das optisch dünnere Medium und man kann sie mit Hilfe der Schrauben und den Gummischichten von dem zweiten Prisma, bzw. von der Grenzfläche des dichteren Mediums beliebig entfernen oder dazu nähern.

Die sich zwischen den Kugelflächen der Prismen befindliche Luftschicht oder eine in den Zwischenraum gesetzte Flüssigkeit war das optisch dünnere, das zweite Prisma das optisch dichtere Medium. Die Grenzfläche war die Kugelfläche des Prismas II. Die Grenzfläche kann man bei der gewöhnlichen Brechung innerhalb der Fehlergrenzen der Messung als eben betrachten, weil der Krümmungsradius sehr groß ist.

Die zwei Prismen geben daher eine Methode, mit deren Hilfe man eine punktförmige Lichtquelle von der Grenzfläche in beliebig kleine Entfernung setzen kann und diese Entfernung kann man auch mit den Newtonschen Farbenringen genau bestimmen. So ist es möglich, mit dieser Methode die am Ende des § 1 erwähnte Grenz- oder Maximalentfernung zu bestimmen und das ist um so wichtiger, weil diese Entfernung auf theoretischem Wege nicht bestimmbar ist.

Die Lichtstrahlen einer intensiven primären Lichtquelle dringen durch eine ebene Fläche des Prismas I in die Glasmaterie derselben (Fig. 2) und werden an der Kugelfläche total reflektiert, können daher nicht in die Luftschicht und in das Prisma II eindringen, diese Strahlen würden in dem Prisma II nur die Beobachtung stören, weil diese nur zur Beleuchtung der Furche dienen.

Es sende die primäre Lichtquelle natürliches, nicht polarisiertes Licht aus und es sei das Quadrat des zeitlichen Mittelwertes der Amplitude in einer schwingenden Richtung  $\Sigma a^2$ , so hat das aus einem Punkte der Furche zerstreute und in das Medium des Prismas II außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion gesendete Licht gemäß der Theorie 1) die Intensität:

(I) 
$$J = e^{-\frac{4 \cdot \pi z_2}{\lambda_2} \cdot \sqrt{n^2 \sin^2 \varphi_2 - 1}} \frac{4}{r_2^3} \frac{n^2 \cos^2 \varphi_2}{n^2 - 1} \left[ 1 + \frac{n^2 \sin^2 \varphi_2 - 1}{n^2 \sin^2 \varphi_2 - \cos^2 \varphi_2} \right] K \cdot \sum a^2.$$

J. Fröhlich, Mathematikai és Természettudományi Értesitő (Mathematische u. naturwissensch. Berichte, Budapest) 36. S. 501-507.
 1916.

Gult

para

eine

der

auf

sche

vom

nun

Flä

sel

su

mi kr

re

Sic

da

kl

ke R

Dabei bedeutet  $r^2$  die Entfernung der Furche vom beobachtenden Auge, n den relativen Brechungsindex der Glasmaterie des Prismas II und der Luft, oder der sich im Zwischenraum statt Luft befindlichen Flüssigkeit,  $\boldsymbol{\varphi}_2$  den Winkel zwischen dem Einfallslot und der Beobachtungsrichtung,  $\boldsymbol{z}_2$  die Entfernung des Randes der Furche, bzw. der sekundären Lichtquelle von der Kugelfläche des Prismas II und K einen Proportionalitätsfaktor.

Ist das primäre Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, dann ist:

(II) 
$$J_z = -\frac{4\pi z_2}{\lambda_3} \cdot V_{n^2 \sin^2 \varphi_2 - 1} \frac{4}{r_2} \cdot \frac{n^3 \cos^2 \varphi_2}{n^2 - 1} \cdot \frac{n^2 \sin^2 \varphi_2 - 1}{n^2 \sin^2 \varphi_2 - \cos^2 \varphi_2} \cdot K \cdot a^2$$
,

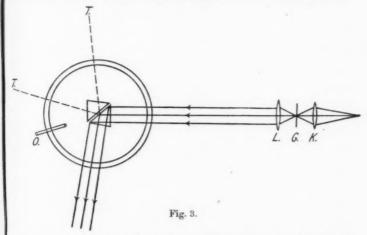
Ist das primäre Licht parallel zur Einfallsebene polarisiert, dann ist:

(III) 
$$J_{p} = e^{-\frac{4\pi z_{2}}{\lambda_{2}} \cdot \sqrt{n^{2} \sin^{2} \varphi_{1} - 1}} \cdot \frac{4}{r_{2}^{2}} \frac{n^{2} \cos^{2} \varphi_{2}}{n^{2} - 1} \cdot K \cdot a^{2}.$$

Aus diesen Ausdrücken ist ersichtlich, daß die Intensität des durch einen Punkt des Randes der Furche zerstreuten Lichts außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion mit der Entfernung der Furche von der Kugelfläche des Prismas II, nämlich  $(z_2)$  und mit der Beobachtungsrichtung  $(\varphi_2)$  sehr schnell abnimmt. Man kann aber die maximale  $(z_2)$  Entfernung, bei welcher der Knickpunkt der Furche von einer bestimmten Beobachtungsrichtung  $(\varphi_2)$  noch sichtbar ist, oder diese Grenzentfernung, bei welcher das Brechungsgesetz der geometrischen Optik seine Gültigkeit verliert, mit Hilfe dieser Ausdrücke nicht berechnen, daher ist diese Entfernung nur durch experimentelles Verfahren bestimmbar.

### § 3. Experimentelle Einrichtung.

Als primäre Lichtquelle diente der Krater einer Bogenlampe der Firma Zeiß, deren Kohlenstifte senkrecht zueinander stehen. Der vom Krater ausgehende divergente Strahlenkegel (Fig. 3) ging durch einen in der Entfernung von 20 cm stehenden starken Kondensator (K) und durch eine in der Entfernung von 40 cm stehende Sammellinse von 15 cm Brennweite; dadurch wurde der divergente Strahlenkegel parallel. Zwischen dem Kondensor und der Sammellinse war eine genügend homogene farbige Glasplatte (G) in den Weg der Lichtstrahlen gestellt. Das Prismenpaar war senkrecht auf die mittlere Platte eines großen Jamin-Sénarmontschen Polarisationskreises aufgestellt, dessen Mitte 130 cm vom Krater entfernt war. Das parallele Strahlenbündel trifft nun senkrecht die durch die Kante  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  bestimmte Fläche des im Messingrahmen befestigten Prismas I. Das Bündel tritt ohne Richtungsänderung in die Glasmaterie der-



selben, wurde an der Kugelfläche total reflektiert und beleuchtete intensiv die Furche. Den Knickpunkt der Furche untersuchte ich, durch die Glasmaterie des Prismas II blickend, mit der Hilfe eines kleinen Okularrohres (O), welches am Hauptkreise drehbar war.

Die Furche ist innerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion bei beliebig großer Entfernung der Prismen immer sichtbar, aber außerhalb des Grenzkegels wird die Furche nur dann sichtbar, wenn die Prismen in einer bestimmten genügend kleinen Entfernung voneinander stehen.

Die Beleuchtung der Furche blieb während der Messungen konstant und ich beobachtete die Furche von verschiedenen Richtungen so, daß ich das Beobachtungsokular am Hauptkreise in die gewünschte Richtung drehte. Es wäre auch möglich, die Beobachtungen so zu machen, daß man bei in bestimmter Richtung stehendem Okularrohre die Prismen drehen würde. Aber in diesem Falle würde der Einfallswinkel des primären Lichtbündels und dadurch auch die Beleuchtungsstärke der Furche im Laufe der Beobachtung veränderlich, was nicht vorteilhaft wäre, darum benutzte ich die erste Methode.

d

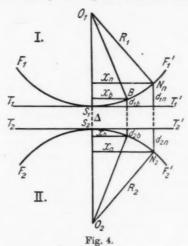
d

Ich beobachtete außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion aus einer bestimmten Richtung die beleuchtete Furche
folgendermaßen: Erstens entfernte ich die Prismen voneinander, bis der Knickpunkt der Furche eben verschwand, dann
preßte ich sie wieder vorsichtig zusammen, bis der Knickpunkt
erschien. Der Mittelwert der Entfernungen der Prismen in
den beiden beobachteten Fällen, bzw. der Mittelwert der Entfernungen der Ränder des Knickpunktes der Furche von der
Kugelfläche des Prismas II, gibt die gesuche maximale oder
Grenzentfernung.

Es wurden zur Bestimmung der Entfernung der Furche von dem Prisma II die Newtonschen Farbenringe zugrunde Zur Beobachtung der Newtonschen Farbenringe mußte ich die Intensität des primären Lichtes vermindern. Das Prismenpaar wurde um die vertikale Achse so verdreht, daß das parallele Strahlenbündel die durch die Kanten a, und  $\beta_1$  bestimmte ebene Fläche des Prismas I unter dem Einfallswinkel 21° traf, dann dringt das Licht in die Glasmaterie und durch die Kugelfläche auch in die Luftsicht und auch durch die Kugelfläche des Prismas II in die Glasmaterie desselben Prismas. So müssen im gebrochenen und auch im reflektierten Lichte Newtonsche Farbenringe entstehen. Die Ringe im gebrochenen Lichte waren nicht genügend scharf und darum benutzte ich nur die Ringe im reflektierten Lichte. Ich erzeugte das reale Bild der Ringe mit einer Sammellinse von der Brennweite von 20 cm und maß die Durchmesser derselben und die Stelle des Knickes der Furche im Ringsysteme mit einem Okularmikrometer. Mit Hilfe der Durchmesser der Ringe und der Stelle der Furche im Ringsysteme kann man die Entfernung der Furche von der Kugelfläche des Prismas II berechnen. Zur Bestimmung Gültigkeitsgrenze des geometrisch. Gesetzes der Lichtbrechung. 587

einer Entfernung wurden die vier inneren Ringe benutzt, weil die äußeren schon etwas verzerrt waren.

Es sei in Fig. 4, I das erste, II das zweite Prisma,  $\widehat{F_1}\,\widehat{F_1'}$  und  $\widehat{F_2}\,\widehat{F_2'}$  die Kugelflächen, dessen Krümmung in der Figur sehr vergrößert ist,  $R_1$  und  $R_2$  die Krümmungsradien,  $S_1$  und



 $S_2$  die Scheitelpunkte der Prismen,  $\overline{T_1}$   $\overline{T_1}'$  und  $\overline{T_2}$   $\overline{T_2}'$  die durch die Scheitelpunkte gehenden Tangentialebenen,  $N_n$  die Stelle des nten dunklen Ringes,  $X_n$  der Radius desselben Ringes, B Stelle des beobachteten Knickpunktes der Furche. Im Falle beliebiger Kugelflächen ist:

(IV) 
$$d_{1, n} = \frac{X_n^2}{2R_1}$$
 und  $d_{2, n} = \frac{X_n^2}{2R_2}$ 

Für die im reflektierten Lichte entstehenden Ringe ist:

$$(\nabla \begin{tabular}{l} d_{1,1} + d_{2,1} + \varDelta &= & \frac{\lambda}{2} \, \frac{1}{\cos \chi} \\ d_{1,2} + d_{2,2} + \varDelta &= & 2 \, \frac{\lambda}{2} \, \frac{1}{\cos \chi} \\ d_{1,3} + d_{2,3} + \varDelta &= & 3 \, \frac{\lambda}{2} \, \frac{1}{\cos \chi} \\ d_{1,4} + d_{2,4} + \varDelta &= & 4 \, \frac{\lambda}{2} \, \frac{1}{\cos \chi} \\ \end{tabular}$$

G

N

n

I

Hier bezieht sich der erste Index der von d auf das Prisma, der zweite Index auf den Ring;  $\lambda$  ist die Wellenlänge in dem Medium zwischen den Prismen,  $\chi$  der Einfallswinkel des Lichtbündels an der Kugelfläche des Prismas II. Mit Hilfe der Ausdrücke (IV) und (V) erhalten wir für  $\Delta$  folgende sechs, darunter vier unabhängige Werte:

$$(\text{VI}) \begin{cases} \Delta = \frac{\lambda \left[X_{3}^{2} - 2X_{1}^{2}\right]}{2 \cos \chi \left[X_{2}^{3} - X_{1}^{2}\right]} = \frac{\lambda \left[X_{3}^{2} - 3X_{1}^{2}\right]}{2 \cos \chi \left[X_{3}^{3} - X_{1}^{3}\right]}, \\ = \frac{\lambda \left[X_{4}^{2} - 4X_{1}^{2}\right]}{2 \cos \chi \left[X_{4}^{3} - X_{1}^{3}\right]} = \frac{\lambda \left[2X_{8}^{2} - 3X_{2}^{2}\right]}{2 \cos \chi \left[X_{3}^{2} - X_{2}^{2}\right]} \\ = \frac{\lambda \left[2X_{4}^{2} - 4X_{2}^{2}\right]}{2 \cos \chi \left[X_{4}^{2} - X_{2}^{2}\right]} = \frac{\lambda \left[3X_{4}^{2} - 4X_{3}^{2}\right]}{2 \cos \chi \left[X_{4}^{2} - X_{3}^{2}\right]} \end{cases}$$

Das arithmetische Mittel dieser Werte gab den Wert von  $\Delta$ . Aber  $\Delta$  bedeutet nur dann auch die Entfernung des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II, wenn der Knickpunkt der Furche (B) und der Scheitelpunkt des Prismas I  $(S_1)$ , zusammenfallen. Allgemein aber fallen diese Punkte nicht zusammen.

Aus den Formeln (IV) erhalten wir

(VII) 
$$d_{1,b} = \frac{X_b^2}{X_a^2} \cdot d_{1,n}$$
 und  $d_{2,b} = \frac{X_b^2}{X_a^2} d_{2,n}$ ,

dabei ist  $X_b$  die Entfernung der Furche vom Mittelpunkt des Kreissystems. Aus (V) und (VII) erhalten wir die Entfernung des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II:

$${\rm (VIII)} \ \ z_2 = \varDelta + \frac{X_b{}^2}{X_n{}^2} (d_{1,\,n} + d_{2,\,n}) = \varDelta + \frac{X_b{}^2}{X_n{}^2} \Big( n \frac{\lambda}{2} \, \frac{1}{\cos \chi} - \varDelta \Big) \,,$$

so kann man den Wert  $z_2$  berechnen, wenn man an die Stelle  $X_b$  und  $X_a$  die unmittelbaren Beobachtungsresultate setzt.

#### § 4. Die Resultate der Beobachtungen.

Die Beobachtungen geschahen mit drei verschiedenen Lichtarten, welche mittels farbiger Gläser entstanden. Die Gläser lassen natürlich nicht streng homogenes Licht durch, prinzipiell wäre es geeigneter gewesen, die Furche mittels Monochromator zu beleuchten; aber diese Beleuchtung gab nicht die gewünschte Intensität und ich vermehrte lieber die Intensität, wenn auch etwas zum Nachteil der Homogenität als umgekehrt. Die mittlere Wellenlänge des benutzten roten Lichtes ist 0,000 630 mm, der Grenzwinkel der Totalreflexion in Beziehung des Prismas II und Luft ist hier 38,3°. Die mittlere Wellenlänge des grünen Lichtes ist 0,000 522 mm, der Grenzwinkel der Totalreflexion ist hier 38,0°. Die Wellenlänge des blauen Lichtes ist 0,000 477 mm, der Grenzwinkel der Totalreflexion ist hier 37,8°.

Die Beobachtungen begann ich für alle drei Farben außerhalb des Grenzkegels in der Entfernung 2,5°, und zwar preßte ich die Prismen zusammen, so daß die Furche eben sichtbar wurde. Die folgende Beobachtungsstelle war außerhalb des Grenzkegels 50 und von hier ging ich mit den Winkelintervalle von 50 weiter gegen die rasante Richtung. Die äußerste Beobachtungsstelle war vom Grenzkegel gerechnet 40°. Von 4 hier aus ging ich in den obigen Intervallen in der entgegengesetzten Richtung gegen den Grenzkegel und stellte den Fall her, daß die Furche durch sukzessive Entfernung der Prismen voneinander, aus der bestimmten Beobachtungsrichtung betrachtet, eben verschwindet. Die Intervalle der Beobachtungsstellen beziehen sich nicht auf die Luft, sondern auf die Glasmaterie des Prismas II: daher mußte ich zu der jeder Beobachtungsrichtung gehörigen Einstellung des Fernrohres am Hauptkreise mit dem gewöhnlichen Brechungsgesetze berechnen. Das Erscheinen und Verschwinden der Furche geschah in fünf-fünf, zusammen in zehn Fällen. Im Falle jedes Erscheinens und jedes Verschwindens bestimmte ich die Entfernung der Furche vom Prisma II, mit Hilfe der Newtonschen Ringe. Und zwar die Durchmesser der vier inneren Ringe geben sechs Werte der Gleichungen (V) und (VII) und das arithmetische Mittel der sechs Werte ist die gesuchte Grenz- oder Maximalentfernung bei einer bestimmten Beobachtungsrichtung. So bestimmte ich zu jeder Beobachtungsrichtung die Maximale oder Grenzentfernung als das arithmetische Mittel von 60 Werten, welche aus je zehn Einstellungen entstanden.

Zwischen dem Grenzkegel und 2,5° Winkelabstand und

 $G\ddot{u}$ 

Sk

sic

au

jec

12,5

auch zwischen 40° und der Tangentialrichtung konnte ich nichts beobachten.

Die Resultate der Beobachtungen faßte ich in anliegender Zahlentabelle zusammen.

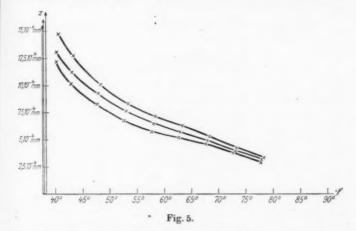
	Rotes Licht $\lambda = 0,000630$ $\varphi_{\text{tot}} = 38,3^{\circ}$		Grünes Licht $\lambda = 0,000522$ $\varphi_{\text{tot}} = 38,0^{\circ}$			Blaues Licht $\lambda = 0,000447$ $\varphi_{\text{tot}} = 37,8^{\circ}$			
$\varphi_{\mathrm{tot}}$	q	$\frac{z_q}{\lambda}$	a <sub>2</sub> ·10 <sup>-6</sup> mm	q	$\frac{x_2}{\lambda}$	x <sub>2</sub> ·10 <sup>-6</sup> mm	q	$\frac{\alpha_9}{\lambda}$	23·10-0
2,50	40,80	2,341	1475	40,5 0	2,510	1310	40,30	2,716	1214
5	43,3	2,041	1286	43,0	2,146	1120	42,8	2,264	1012
10	48,3	1,602	1009	48,0	1,776	926	47,8	1,843	824
15	53,3	1,316	829	53,0	1,462	763	52,8	1,494	668
20	58,3	1,124	708	58,0	1,236	645	57,8	1,262	564
25	63,3	0,997	628	63,0	1,078	563	62,8	1,143	511
30	68,3	0,829	522	68,0	0,916	478	67,8	1,022	457
35	73,3	0,675	425	73,0	0,749	391	72,8	0,846	378
40	78,3	0,524	330	78,0	0,613	320	77.8	0.624	279

Die erste Rubrik der Tabelle nämlich enthält die Beobachtungsrichtungen vom Grenzkegel aus gerechnet; diese Richtungen sind gleich für alle drei Farben. \varphi bedeutet die Beobachtungsrichtung von der Einfallsnormale gerechnet; diese Richtungen haben im Falle verschiedener Farben eine konstante Differenz, und zwar die Differenz der Grenzwinkeln der Totalreflexion. Diese Differenz ist zwischen der roten Farbe gegen Grün 0,2°; gegen Blau 0,5°. Die zweite Rubrik der einzelnen Farben z<sub>a</sub>/\lambda enthält die Maximale oder Grenzentfernungen der Ränder des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II im Verhältnis zur eigenen Wellenlänge. Die dritte Rubrik der einzelnen Farben z<sub>2</sub>·10<sup>-6</sup> mm enthält ebenfalls die Maximale oder Grenzentfernung in milliontel Millimeter.

In Fig. 5 bedeutet die Achse  $\varphi$  die Beobachtungsrichtungen und  $\varphi=0$  die Einfallsnormale. An den Stellen  $\varphi=37,8^\circ;~38^\circ$  und  $38,3^\circ$  bedeuten die Abszissen, die Grenzwinkel in bezug auf die entsprechenden Farben. Der Anfangspunkt des Koordinatensystemes ist in der Figur nicht sichtbar. Die Achse z bedeutet die Maximale oder Grenzentfernungen und einem

Skalenteile entspricht 1·10<sup>-4</sup> mm. Die oberste Kurve bezieht sich auf das rote, die mittlere auf das grüne und die tiefste auf das blaue Licht.

Aus der Tabelle und aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß sich die Werte der Maximal- oder Grenzentfernungen bei jeder Farbe vom Grenzkegel gegen die Tangentialrichtung genügend regelmäßig vermindern. Die Grenzentfernung ist



bei gleicher Beobachtungsrichtung für Licht von längerer Wellenlänge größer in absolutem Maß gemessen; aber bei dem Lichte von längerer Wellenlänge kleiner im Verhältnis zur eigenen Wellenlänge. Die experimentellen Resultate kann man mit Hilfe der Formel (I) nicht berechnen.

Die Beleuchtung der Furche geschah während der quantitativen Messungen mit natürlichem Lichte. Mit polarisiertem Lichte machte ich nur qualitative Beobachtungen und ich fand bei kleinerem  $\varphi_2$  in der Nähe des Grenzkegels die Intensität der Furche und auch die Grenzentfernung größer für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht. In der Nähe der rasanten Richtung, bei großem  $\varphi_2$  aber ist die Grenzentfernung größer für parallel zur Einfallsebene polarisierten, primären Lichte. Diese Differenz war aber so klein, daß ich sie vorläufig quantitativ nicht bestimmte.

Die hier mitgeteilten Beobachtungsresultate beziehen sich auf die Grenzfläche Luft und Glas. Ich begann auch die Untersuchung dieser Erscheinung im Falle von Luft verschieden Medium und Glas.

Ich bin den Herren Hofrat Prof. Dr. J. Fröhlich und Privatdozent Dr. St. Rybar für die Anregung dieser Untersuchung bzw. für die Beihilfe bei den Messungen zu stetem Danke verpflichtet.

Budapest, Erstes Physikalisches Institut der Universität, den 1. Juli 1921.

n

(Eingegangen 7. Juli 1921.)

## Über die Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion eines Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht; von J. Soldner, 1801.

Mit einer Vorbemerkung von P. Lenard.

#### 1. Vorbemerkung.

Die nun 120 Jahre alte Berechnung des deutschen Mathematikers und Geodäten Soldner; welche ich im folgenden nach dem heute wenig zugänglichen Original 1) auszugsweise mitteile, liefert die Ablenkung von 0"85 für einen dicht am Sonnenrand beobachteten Fixstern. Diese Ablenkung ist durch die bisherigen Sonnenfinsternisbeobachtungen anscheinend bestätigt worden, so weit die Genauigkeit dieser Beobachtungen geht.2)

Vgl. die Diskussion bei E. Wiechert, Ann. d. Phys. 63.
 S. 318ff. 1920, auch L. C. Glaser, Ann. f. Gewerbe u. Bauwesen S7.
 S. 30ff. 1920. Berücksichtigt man die unzweifelhaft vorhandene, im gleichen Sinne wirkende Strahlenbrechung in der Sonnenatmosphäre, so ist die Ablenkung etwas größer als 0"85 zu erwarten, und das ist auch

<sup>1)</sup> Berliner Astronomisches Jahrb. 1804 S. 161. Ich verdanke die erste Kenntnis dieser alten Arbeit Hrn. M. Wolf (Heidelberg), der sie mir am 20. April 1921 nach einer ihm von Hrn. Näbauer (Karlsruhe) gewordenen Nachricht zugesandt hat. Ein kürzlich (25. Juni) von Hrn. Seeliger (München) aus Anlaß meiner Veröffentlichung in den Astron. Nachr. (wo nur Libotzky zitiert ist) erhaltener Brief macht mich ebenfalls auf Soldner aufmerksam mit dem Hinzufügen: "Als ich vor 9 Jahren" (d. i. 1912) "für mich die kleine Rechnung ausführte, bemerkte ich, daß sie, allerdings in ganz unnütz verwickelter Weise, vorher schon von Soldner" (folgt Zitat) "durchgeführt wurde". Gleichzeitig verdanke ich Hrn. Seeliger den Hinweis, daß Hr. Libotzky (Physik. Zeitschr. 22. S. 69. 1921) das Resultat seiner auf denselben Grundlagen wie bei Soldner ausgeführten Rechnung nicht zu Recht für übereinstimmend erkläre mit der von ihm zitierten Relativitätstheorie von 1915 (Gl. I a. a. O. S. 70, nach Einstein, ist rechts noch mit einem Faktor 2 zu versehen). Hrn. Libotzkys Resultat stimmt demnach, ebenso wie das Soldners, nur mit der etwas älteren Relativitätstheorie von 1911 überein.

da

M

M

sc

F

da

di

Si

in

I

Soldners Berechnung gründet sich auf die bloße, sehr einfache und klar hingestellte Annahme von Masse und dieser proportionalen Schwere des Lichtes. 110 Jahre später hat Herr Einstein dieselbe Ablenkung auf einem anderen, aber keineswegs einfacheren noch auch einwandfreieren Wege hergeleitet, nämlich mittels seiner, bekanntlich Raum- und Zeitbegriffe umwälzenden Relativitätstheorie, und zwar einer erweiterten Form derselben.1) Die Relativitätstheorie ist viel beachtet worden; es verdient demgegenüber auch Soldners so viel ältere Leistung der allgemein zugänglichen Hervorhebung, um so mehr als - wie stets in solchen Fällen - niemand sagen kann, in welchem Maße die ältere Leistung Anlaß und Stütze für spätere Beschäftigung mit demselben Gegenstand gewesen war, und dies allein schon mag die Inanspruchnahme der Annalen für die gegenwärtige Mitteilung rechtfertigen. abgesehen von anderen Gesichtspunkten, die noch folgen. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie mit Gerbers Perihelverschiebungsgleichung des Merkur, die Hrn. Einstein auch wesentlich voranging2; allerdings hier mit dem Unterschiede, daß Gerbers Rechnung nicht einwandfrei befanden wurde 3). während bei Soldner schwerlich etwas Wesentliches einzuwenden sein wird.

das durchschnittliche Ergebnis der Beobachtungen. Strahlenbrechung und Soldnersche Ablenkung nehmen beide mit zunehmendem Abstand vom Sonnenrand ab, jedoch nach verschiedenen Gesetzen, wobei das Gesetz für die Strahlenbrechung im einzelnen als unbekannt zu betrachten ist, da man die stoffliche und Druckverteilung in der Sonnenatmosphäre nicht genügend kennt, ja nicht einmal berechtigt ist, diese Verteilungen als statisch anzunehmen. Es wird daher auch für künftige, verfeinerte Beobachtungen nicht leicht sein, die Strahlenbrechung zu eliminieren und die reine Gravitationswirkung zu ermitteln.

<sup>1)</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. S. 908. 1911. Nach der sogenannten allgemeinen Relativitätstheorie leitet Hr. Einstein später die doppelte Ablenkung ab (Berl. Akad. 1915. S. 834), die man aber bisher nicht als bestätigt ansehen kann, da die Beobachtungen nur knapp die doppelte Ablenkung ergeben, während sie wegen der Strahlenbrechung mehr als die doppelte Ablenkung ergeben müßten (vgl. vorige Note).

Siehe E. Gehreke, Ann. d. Phys. 51. S. 119. 1916 und 52. S. 415.
 1917.

<sup>3)</sup> Vgl. besonders H. Seeliger, Ann. d. Phys. 53, S. 31, 1917; auch M. Laue, ebendort 53, S. 214, 1917.

Soldners Ausgangspunkt ist seine Ansicht, daß Licht, das aus Materie bei hoher Temperatur komme, wohl selbst Materie und daher der Gravitation unterworfen sein könnte.1) Man konnte diese Ansicht zur damaligen Zeit wohl teilen, schwerlich aber später als die Undulationstheorie durch Fresnels Arbeiten in volle Entwicklung kam; daher wohl das scheinbare Vergessensein von Soldners Arbeit. Heute ist es wieder anders. Es ist seit Hasenöhrls auf den Lichtdruck gerichteten Untersuchungen2), die nachher von Hrn. Einstein in etwas veränderter Weise fortgesetzt wurden, die Trägheit der Energie, im besonderen die der Lichtstrahlen, als sicherstehend zu betrachten, da Maxwells Gleichungen und im besonderen auch der Lichtdruck experimentell gut bestätigt Andererseits ist die allgemeine Proportionalität von Trägheit und Schwere in Galileis, Newtons, Bessels, Eötvös fortschreitend verfeinerten Untersuchungen ebenfalls genügend geprüft. Die Verknüpfung beider Erkenntnisse ergibt die Schwere der Energie und somit auch Soldners Schwere des Lichts als keineswegs willkürliche, sondern sehr naheliegende Folgerung, sobald man nur zwischen der Trägheit materieller Massen und der von Energie keinen Unterschied macht, wozu aber auch kein nachweisbarer Anlaß vorliegt. Als Bestätigung dieser Folgerung von der Schwere der Energie kann man auch die Abweichungen der relativen Atomgewichte von ganzen Zahlen ansehen, insofern Isotope nicht zur Erklärung genügen; es sind die Gewichte der verschieden großen Energieinhalte der ganzzahlig die Atome auf-

<sup>1)</sup> Er entwickelt diese Ansicht ausführlich in Gilberts Ann. d. Phys. 39. S. 231. 1811 gleichzeitig mit einer Mitteilung über den Integrallogarithmus, welcher Funktion er damals zuerst diesen noch heute gebräuchlichen Namen gibt und die er näher untersucht und in Tabellen berechnet. — Über Soldners Leben siehe "Joh. Georg von Soldner" von F. J. Müller (Dissertat. München, Okt. 1914, mit Bildnis). — Von Soldner stammt auch der erste Vorschlag zu einem Taupunkthygrometer, das nachher unter den Namen Daniell und Regnault gebräuchlich geworden ist (Ann. d. Phys. 32. S. 218. 1809). — Soldner war Bayer, Sohn eines Bauern; er hatte außerdem den Vorzug, nicht zu viel Schülen besucht zu haben.

F. Hasenöhrl, Wien. Akad. 113. S. 1039. 1904; Ann. d. Phys. 15. S. 344, 1904; s. auch Starks Jahrb. 6. S. 485, 1909.

el

e

bauenden Dynamiden, welche nahe, aber doch nicht genau ganzzahlige Atomgewichte erwarten lassen. Was im besonderen die Schwere des Lichts anlangt, so wird dieses Ergebnis sogar unmittelbar der Anschauung zugänglich, wenn man Hrn. Plancks Erkenntnis von der Zusammensetzung der Lichtstrahlen aus Lichtquanten hinzunimmt. Wir stellen uns jedes Lichtquant als einen kohärenten elektromagnetischen Wellenzug von begrenzter Länge vor. 1) Jedes solche Lichtquant hat seinen eigenen Energieinhalt und damit auch seine eigene Masse, welcher auch die zugehörige Schwere zugeschrieben werden kann, und eben dies ist der Gedanke, den Soldner — wenn auch damals dunkler — seiner Rechnung zugrunde legte.

Es ist hier notwendig, einer gegenwärtig schon fast herrschend gewordenen irrtümlichen Auffassung gegenüber noch ganz besonders hervorzuheben, daß alle diese Erkenntnisse: Trägheit der Energie, Schwere der Lichtstrahlen, Lichtstrahlkrümmung bei der Sonne, ohne jede Zuhilfenahme von Relativitätstheorie und ganz besonders auch ohne jede Zuhilfenahme der Raum- und Zeitvorstellungen dieser Theorie aus gut feststehenden und der gewöhnlichen Anschauung zugänglichen Erfahrungstatsachen und Prinzipien ableitbar sind. Wie einfach die Ableitung der Trägheit der Energie einschließlich der Gleichung  $M = E/c^2$  sich gestaltet, habe ich an anderer Stelle gezeigt.2) Es ist dort3) auch schon hervorgehoben, daß es natürlich frei stehe, der somit nachgewiesenen Masse des Lichtquants auch eine entsprechende Schwere, wie sie bei anderen Massen vorhanden ist, probeweise zuzuschreiben und daß man dadurch ganz unabhängig von der Relativitätstheorie und mit nicht geringerer Sicherheit als durch diese zur Vermutung einer Lichtstrahlkrümmung bei der Sonne gelangt, deren Größe

<sup>1)</sup> Siche eingehender: "Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation", Hirzel, Leipzig 1921, S. 27 und "Über Äther und Uräther", Starks Jahrb. 17. S. 321. 1921 (auch Hirzel 1921).

<sup>2)</sup> a. a. O. Starks Jahrb. 17. S. 307. 1921. Ganz allgemeingültig, wie Hr. Einstein es hinstellt, haben wir jedoch die Beziehung  $\pmb{M} = E|e^2$  nicht gefunden. Diese gilt, wie unsere Herleitung zeigt, mit Sicherheit nur in von Materie freien Räumen, also beispielsweise für Lichtstrahlen und für Kathodenstrahlen im Vakuum, Fälle, auf die es bei den bisherigen Anwendungen der Beziehung allerdings besonders ankommt.

<sup>3)</sup> S. 338.

ebenfalls ganz ohne Relativitätstheorie in höchst einfacher Weise berechenbar ist zugleich auch so, daß man über die Grundlagen der Rechnung ohne weiteres sich klar ist. Der Lichtstrahl hat nämlich dann ganz einfach die Bahn irgendeines mit Lichtgeschwindigkeit geworfenen Körpers. Eben letztere Bahn berechnet Soldner. Eine Bestätigung von Soldners einfachem Gedanken ist es also, wenn eine Lichtstrahlkrümmung in dem von Soldner zuerst berechneten Betrage bei der Sonne nachgewiesen wird und nicht etwa eine Bestätigung der Relativitätstheorie wie man ganz ungerechtfertigter Weise allgemein annimmt. Denn eine verwickelte Theorie mit sehr weitgehenden Behauptungen, die man zur Ableitung eines Resultats gar nicht nötig hat, kann durch das Zutreffen des Resultats niemals bestätigt werden. Tritt die Bestätigung des Resultats ein, so kann man nur sagen, daß entweder die Relativitätstheorie (von 1911) ihrem Inhalt nach identisch sein müsse mit den einfachen Annahmen, welche wir zu unserer Herleitung des Resultats wirklich nötig hatten und das ist bei der Relativitätstheorie mit ihrem bekanntlich ganz weitgehenden Behauptungen nicht der Fall -, oder aber sie ist nur künstlich und zum Schein mit dem Resultat verwoben — welches letztere also angenommen werden muß. — Man kann die Richtigkeit eines Gewichtsstücks nicht für erwiesen erklären, wenn man es bei einer nachher bestätigten Wägung zwar mit auf die Wagschale gelegt, vor Ende der Wägung aber wieder weggenommen hat, oder wenn es Teil einer Gesamtheit zweifelhafter Gewichtsstücke bei der Wägung war.

Ganz ebenso steht es aber auch, wie bei dieser Gelegenheit ebenfalls hervorgehoben sei, mit allen anderen bisherigen Erfahrungsbestätigungen, die man mit so großem Nachdruck für die Relativitätstheorie immer wieder hingestellt findet. Es sind Scheinbestätigungen. Ich habe dies ebenfalls a. a. O. ausführlich gezeigt.<sup>1</sup>) Es kommt dabei in letzter Linie auf die

 <sup>&</sup>quot;Über Äther und Uräther". Es wird dort gleichzeitig ein neuer Ausweg angegeben aus den in der Tat vorliegenden Schwierigkeiten der Physik des Äthers, der den bisher einzig vorhanden scheinenden Ausweg

die Relativitätstheorie — überflüssig macht. Der neue Ausweg benutzt die gewöhnliche Raum- und Zeitvorstellung, macht aber besondere

Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit an 1), nämlich auf die bekannte Beziehung  $m=m_0/\sqrt{1-v^2/c^2}$ . Diese Beziehung läßt sich ohne jede Benutzung der durch die Relativitätstheorie in die Physik eingeführten Neuefungen in höchst einfacher Weise aus der Hasenöhrlschen Energieträgheit und aus altbewährten und bekannten Prinzipien herleiten. 2) Die Beziehung "relativtheoretisch" zu nennen, wie es heute oft geschieht, ist also ungerechtfertigt nicht nur, sondern im besonderen auch sehr irreführend und sollte daher vermieden werden. 3. Daß die Beziehung durch die Beobachtungen an Kathodenstrahlen bestätigt erscheint, ist demnach wieder kein Beweisstück für die Relativitätstheorie, sondern hat mit dieser gar nichts zu tun. Ebenso steht es auch mit der Bestätigung der Beziehung in ihrer Anwendung bei der Herleitung der Feinstrukturen von Spektren aus den Atommodellen. 4) Was

Annahmen in bezug auf das raumerfüllende Medium, welches man bisher schlechthin Äther genannt hat. Die Einwandfreiheit des Ausweges, welche ich durch Vergleichung mit aller in Betracht kommenden mir bekannten Erfahrung nachgewiesen habe, zusammen mit seiner Einfachheit, zeigt die Entbehrlichkeit der Relativitätstheorie im einzelnen nicht nur, sondern auch zum allgemeinen Naturbegreifen überhaupt.

1) Man könnte außerdem noch Hrn. Einsteins Additionstheorem der Geschwindigkeiten herbeiziehen, welches durch den beobachteten Mitführungskoeffizienten des Lichts bestätigt sei. Mit dieser Bestätigung steht es aber auch eigentümlich. Der Mitührungskoeffizient stimmt nämlich innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Beobachtungen ebensogut mit der Voraussage der gewöhnlichen Dispersionstheorie überein wie mit der davon ganz verschiedenen Aussage der Relativitätstheorie. Es ist also die Relativitätstheorie und ihr Additionstheorem durch die bisherigen Beobachtungen über optische Mitführung bloß nicht widerlegt; die Beibringung einer Bestätigung der besonderen, von den Resultaten der gewöhnlichen Dispersionstheorie abweichenden Behauptung der Relativitätstheorie steht noch aus. Auch Hrn. Zeemans neueste experimentiste Beiträge zur Frage (Kon. Akad. Amsterdam 22. S. 462 u. 512. 1919) haben die zu einer Entscheidung erforderliche Genauigkeit nicht entfernt erreichen können.

2) a. a. O. (Starks Jahrb.) S. 341 ff.

3) Man könnte die von der Geschwindigkeit abhängige Masse Energiemasse oder, um auf den Ursprung der betreffenden Gedankenentwicklung anzuspielen, Hasenöhrlsche Masse nennen.

4) In besonders auffälliger Weise findet man die Relativitätstheorie in Hrn. Sommerfelds Buch, Atombau und Spektrallinien" beigezogen. Es wird dort (S. 321ff.) z. B. die Ableitung der Abhängigkeit der Masse die Merkurperihelverschiebung anlangt, so ergibt die Massenabhängigkeit von der Geschwindigkeit nach der genannten Beziehung nur 7" im Jahrhundert.\(^1\)\) Für den damit noch unerklärten Rest der Perihelverschiebung erscheint es bei der geschilderten Sachlage und nach allem sonst bisher Bekannten sehr naheliegend, ihn denjenigen Massen zuzuschreiben, deren Vorhandensein in der Sonnennähe von vornherein wahrscheinlich und durch das Zodiakallicht sogar angezeigt ist.\(^2\)\) Diese

von der Geschwindigkeit mit ausdrücklicher Zuhilfenahme der "Lorentzkontraktion" der Längen und der "Einsteindilatation" der Zeiten durchgeführt und das Zutreffen des Resultats als "experimentum crucis" der Relativitätstheorie hingestellt. Nach obigem ist dies alles ganz willkürlich, und jedes Auftreten des relativtheoretischen Rüstzeugs in dem Buche, sowie an vielen anderen Stellen der heutigen Literatur, ist ebenso überflüssig als es etwa die Zuhilfenahme der Quaternionen wäre, die früher einmal "Mode" waren, wenn auch nicht mit solcher Aufdringlichkeit.

Siehe A. Sommerfeld "Atombau und Spektrallinien" 1919.
 329.

2) Vgl. hierüber die umfassenden Untersuchungen von H. Seeliger, Sitz.-Ber. der Münchener Akad. d, Wiss. 36. S. 595. 1906. Das Zutreffen von Hrn. Einsteins Ableitung der ganzen beobachteten Perihelverschiebung aus dem "allgemeinen Relativitätsprinzip" wäre nach obiger Erklärung ebenso zufällig wie das Zutreffen von Gerbers nicht einwandfreier Ableitung, wobei auch zu beachten ist, daß die sehr kleine Perihelverschiebung überhaupt nur mit geringer Genauigkeit aus den Beobachtungen feststellbar ist (vgl. hierzu besonders Ernst Großmann, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 280, 1921, wo eine neue kritische Untersuchung auf Grund aller vorliegenden zugehörigen Beobachtungen nur 29" bis 38" Perihelverschiebung ergibt an Stelle der von Hrn. Einstein berechneten 43"). Bei Gerbers Ableitung ist es ein bestimmter Schritt in der Rechnung, dessen Berechtigung nicht eingesehen wird; bei der allgemeinen Relativitätstheorie erscheint der Stein des Anstoßes sozusagen in einen Nebel feiner Partikel aufgelöst. Es ist z. B. nicht ersichtlich, warum beim Merkur die "allgemeine Relativitätstheorie" gelten solle, während bei den Elektronenbahnen im Atom (Feinstrukturen der Spektren) nur die "spezielle Relativitätstheorie" (in Wirklichkeit ist es die Hasenöhrlsche Masse) richtige Resultate liefert; dazu noch die Unklarheiten allgemeiner Art der allgemeinen Relativitätstheorie, welche ich schon früher genügend hervorgehoben habe ("Über Relativitätsprinzip, Ather, Gravitation", 3. Aufl, 1921). Man vgl. auch die stets wiederholten Diskussionen über das "Uhrenparadoxon" (E. Gehreke, Münch. Akad. d. Wiss. 1912. S. 220 und im Vortrag "Die Rel. Th. eine wissenschaftliche Massensuggestion", Verlag Köhler, Leipzig 1920,

V

11

Erklärung der Perihelverschiebung wird man so lange nicht abweisen können, als keine genauere Kenntnis der Massenverhältnisse in der Sonnenumgebung vorliegt oder als nicht sonst neue Erkenntnisse zu Hilfe kommen. Eine besondere umwälzende Theorie hierzu heranzuziehen, wie die Relativitätstheorie, die — wie gezeigt — nirgends sichere Stütze in der Erfahrung findet, kann bis jetzt nur willkürlich und daher befremdlich erscheinen. Daß in bezug auf Gravitation noch Überraschungen erwartet werden können, ist dabei immer noch selbstverständlich; man darf aber auch erwarten, daß die dann eintretenden Aufklärungen einfacher Art sein werden, wie es bisher alle großen Einblicke in das Verhalten der unbelebten Natur waren, unähnlich der Relativitätstheorie.

Als eine experimentell prüfbare Voraussage der Relativitätstheorie, die ihr bis jetzt noch besonders eigen scheint, bleibt die Rotverschiebung der Spektrallinien großer Himmelskörper übrig. Diese Voraussage ist aber bekanntlich bis heute nicht sicher zu bestätigen gewesen; eher könnte man sagen, daß sie durch die besten hierher gehörigen, jetzt vorhandenen Messungen widerlegt sei. 1)

### 2. Aus Soldners Abhandlung vom März 1801.

"Bei dem jetzigen, so sehr vervollkommneten Zustande der praktischen Astronomie wird es immer notwendiger, aus der Theorie, das heißt aus den allgemeinen Eigenschaften und Wechselwirkungen der Materie, alle Umstände zu entwickeln, welche auf den wahren oder mittlern Ort eines Weltkörpers Einfluß haben können, um aus einer guten Beobachtung den Nutzen ziehen zu können, dessen sie an sich fähig ist."

bis neuerdings E. Gehrcke und H. Thirring in der Wochenschrift "Naturwissenschaft" 9. S. 550. 1921). Wenn die Widerlegung grundsätzlicher Einwände, wie man sie der allgemeinen Relativitätstheorie gemacht hat, ganze Abhandlungen erfordert und dann doch nicht befriedigt, so ist an Klarheit um diese Theorie offenbar noch viel zu wünschen übrig.

Siehe die in "Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation" 1921,
 (S. 43) und in "Über Äther und Uräther" (Starks Jahrb. S. 355) zusammengestellten Zitate und Bemerkungen.

"Es ist zwar wahr, daß man beträchtliche Abweichungen von einer angenommenen Regel schon durch Beobachtungen und zufällig gewahr wird, wie es z.B. der Fall mit der Aberration des Lichtes war. Es kann aber Abweichungen geben, die so klein sind, daß es schwer ist zu entscheiden, ob es wirkliche Abweichungen oder Fehler der Beobachtungen sind. Auch kann es Abweichungen geben, die zwar beträchtlich sind, aber mit Größen kombiniert, mit deren Ausmittelung man selbst noch nicht ganz aufs Reine gekommen ist, dem geübtesten Beobachter entgehen."

"Von der letzten Art könnte wohl auch die Ablenkung eines Lichtstrahls von der geraden Linie sein, wenn er einem Weltkörper nahe kommt, und daher dessen Attraktion beträchtlich ausgesetzt ist. Denn da man leicht sieht, daß diese Ablenkung am größten sein muß, wenn auf der Oberfläche des anziehenden Körpers gesehen, der Lichtstrahl in horizontaler Richtung ankommt, und Null wird, wenn er senkrecht herabkommt, so wird die Größe der Ablenkung eine Funktion der Höhe sein. Da aber auch die Strahlenbrechung eine Funktion der Höhe ist, so müssen diese beiden Größen miteinander kombiniert sein, und es wäre daher möglich, daß die Ablenkung in ihrem Maximum mehrere Sekunden betrüge, ohne daß es bisher durch Beobachtungen hätte ausgemittelt werden können."

"Dies sind ungefähr die Betrachtungen, welche mich bewogen haben, über die Perturbation der Lichtstrahlen, die meines Wissens noch von niemanden untersucht worden ist, weiter nachzudenken."

"Ehe ich zur Untersuchung selbst gehe, will ich noch einige allgemeine Bemerkungen machen, durch welche der Kalkul erleichtert werden wird. — Da ich fürs erste nur das Maximum einer solchen Ablenkung bestimmen will, so lasse ich den Lichtstrahl an dem Orte der Beobachtung, auf der Oberfläche des anziehenden Körpers, horizontal gehen, oder ich nehme an, das Gestirn, von welchem er herkommt, sei scheinbar im Aufgehen begriffen. — Der Bequemlichkeit in der Untersuchung wegen nehme ich an, der Lichtstrahl komme nicht an dem Beobachtungsorte an, sondern gehe von ihm aus. Man sieht leicht, daß dieses bei Bestimmung der Figur

M

ge

di

00

der Bahn ganz gleichgültig ist. — Ferner, wenn ein Lichtstrahl an einem Punkte auf der Oberfläche des anziehenden Körpers in horizontaler Richtung ankommt, und dann seinen Lauf, anfänglich wieder horizontal, weiter fortsetzt; so wird man leicht bemerken, daß er bei dieser weitern Fortsetzung die nämliche krumme Linie beschreiben wird, welcher er bis dahin gefolgt ist. Wenn man also durch den Beobachtungsort und den Mittelpunkt des anziehenden Körpers eine gerade Linie legt, so wird diese Linie die Hauptachse der Krummen für die Bahn des Lichtes sein, indem unter und über dieser Geraden zwei ganz kongruente Schenkel der krummen Linie beschrieben werden" (a. a. O. S. 161—163).

Es folgt nun die durch eine einfache Abbildung unterstützte Berechnung, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden kann, da sie mit der Bahnberechnung irgend eines störungsfreien Kometen von gegebener Perihelgeschwindigkeit identisch ist. Einen Mangel in der Berechnung habe ich nicht gefunden. Ihr Endresultat ist der Satz (S. 167): "Wenn also ein Lichtstrahl an einem Weltkörper vorbeigeht, so wird er durch die Attraktion desselben genötigt, anstatt in der geraden Richtung fortzugehen, eine Hyperbel zu beschreiben, deren konkave Seite gegen den anziehenden Körper gerichtet ist", dazu die Gleichung

$$\text{,, tg }\omega = \frac{2g}{v \sqrt{v^2 - 4g}} \text{ (S. 169)},$$

worin (S. 163)  $\omega$  der halbe Winkel der gesamten Krümmungsablenkung des Strahls,  $2g/r^2$  die Kraft, mit welcher die Masseneinheit im Abstande r vom Mittelpunkt des Himmelkörpers aus gezogen wird, und v die Lichtgeschwindigkeit ist. Zur Längeneinheit ist durchweg der Halbmesser des Himmelskörpers genommen (S. 164). Führt man die gewöhnliche, von dem Ausmaß des Himmelskörpers unabhängige Längeneinheit ein und bezeichnet man dann dessen Radius mit R, seine

<sup>1)</sup> Die hierdurch gegebenen Zeichenbedeutungen sind einer übersichtlichen numerischen Auswertung der Endresultate nicht günstig. Vielleicht erklärt es sich hierdurch, daß Soldners Zahlenangaben für Erde und Sonne (siehe das oben weiter folgende) nicht ganz zu stimmen scheinen.

Masse mit *M*, die Gravitationskonstante mit *K*, die Lichtgeschwindigkeit<sup>1</sup>) mit *c*, so nimmt Soldners obige Gleichung die Form an

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{KM}{c R V c^2 - 2KM/R}$$

oder in sehr guter Annährung  $\omega = KM/c^2R$ , womit die ganze Ablenkung,  $\beta = 2\omega$ , des Strahls wird:

$$\beta = \frac{2KM}{c^2R} \cdot {}^2)$$

(Hr. Einstein gibt nach der Relativitätstheorie von 1911 denselben Wert, nach der "allgemeinen" Relativitätstheorie den doppelten Wert für  $\beta$  an.)

Soldner berechnet weiter nach der erhaltenen Formel die Ablenkung für Erde, Mond, Sonne und findet sie sehr klein. Für die Sonne " $\omega = 0$ " 84° (S. 170) (während in Wirklichkeit nach seiner Formel  $2\omega = \beta = 0$ " 84, was mit der Erfahrung, so weit dieselbe heute geht, auch zu stimmen scheint, wie es in der Vorbemerkung erläutert wurde). Er sagt dann (S. 171): "Also ist es ausgemacht, daß man, wenigstens bei dem jetzigen Zustande der praktischen Astronomie nicht nötig hat, auf die Perturbation der Lichtstrahlen durch anziehende Weltkörper Rücksicht zu nehmen." Zum Schluß bemerkt er (S. 171, 172): "Hoffentlich wird es niemand bedenklich finden, daß ich einen Lichtstrahl geradezu als schweren Körper behandele. Denn daß die Lichtstrahlen alle absoluten Eigenschaften der Materie besitzen, sieht man an dem Phänomen der Aberration, welches nur dadurch möglich ist, daß die Lichtstrahlen wirk-

<sup>1)</sup> Genau genommen führt Soldner die in größter Nähe von M vorhandene Lichtgeschwindigkeit ein, d. i., wie seine eigene Rechnung ergibt, eine im Verhältnis  $1: \sqrt{1+2KM/c^3R}$  vergrößerte Lichtgeschwindigkeit. Soll c die unveränderte Vakuumlichtgeschwindigkeit bedeuten, so ist in der Formel für tg  $\omega$  unter der Wurzel das Zeichen – durch + zu ersetzen. Das Verhältnis der beiden Lichtgeschwindigkeiten ist jedoch z. B. an der Sonneuoberfläche nur um 0,000002 von 1 verschieden.

<sup>2)</sup> Die Gleichung gilt, wie leicht ersichtlich, nicht nur, wenn R den Radius der Masse M bedeutet, sondern auch bei beliebigem kleinsten Abstand R des vorbeigehenden Lichtstrahls vom Mittelpunkt der Masse M.

lich materiell sind. — Und überdies, man kann sich kein Ding denken, das existieren und auf unsere Sinne wirken soll, ohne die Eigenschaft der Materie zu haben —".") "Übrigens glaube ich nicht nötig zu haben, mich zu entschuldigen, daß ich gegenwärtige Abhandlung bekannt mache, da doch das Resultat dahin geht, daß alle Perturbationen unmerklich sind. Denn es muß uns fast ebensoviel daran gelegen sein, zu wissen, was nach der Theorie vorhanden ist, aber auf die Praxis keinen merklichen Einfluß hat, als uns dasjenige interessiert, was in Rücksicht auf Praxis wirklich Einfluß hat. Unsere Einsichten werden durch beide gleichviel erweitert."

Heidelberg, Radiologisches Institut, 20. Juli 1921.

E

d

(Eingegangen 21. Juli 1921.)

<sup>1)</sup> Hierin wird man Soldner wohl nicht beistimmen können. Er selbst findet es in der Tat angezeigt, einen altklassischen Dichter zu Hilfe zu ziehen, den er zitiert (Lucretius de rer. nat I. 431); immer ein Zeichen, daß etwas nicht ganz stimmt. Wir haben heute Hasenöhrl als besseren Zeugen für vermutliche Schwere des Lichts.

# 3. Über die Feinstruktur von Bandenspektren; E. Gehrcke und L. C. Glaser,

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

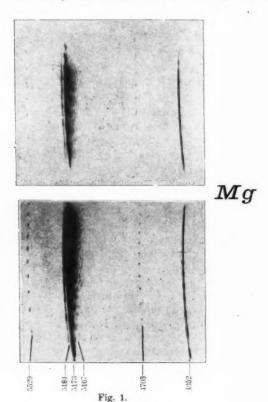
Die Feinstruktur der Linienspektren ist Gegenstand vieler Experimentaluntersuchungen gewesen, während die Feinstruktur der Bandenspektren unseres Wissens überhaupt noch nicht mit stark auflösenden Interferenzapparaten untersucht wurde. Der Grund ist die verhältnismäßige Lichtschwäche der Bandenspektren. Die Schwierigkeiten sind jedoch durchaus überwindbar, wenn man Interferenzpunkte anwendet, wie vorliegende Mitteilung zeigen soll, welche hoffentlich dazu beiträgt, daß der Feinstruktur der Bandenspektren auch von anderen Seiten nähergetreten wird.

Als Lichtquelle diente uns ein Lichtbogen zwischen Elektroden aus Magnesium, bzw. Quecksilber, bzw. Kohle im Vakuum. Der Druck war mit Gaedepumpe auf weniger als 1 mm Quecksilberdruck erniedrigt; die Stromstärke betrug einige Amperes. Im Falle des Mg war Wasserstoff eingelassen worden. Das Licht des Bogens fiel auf eine planparallele Platte von 5 mm Dicke (von Hilger-London) und es wurden, wie auch von den Herren Galli und Försterling1), die Interferenzen mittels Linse auf dem Spalt eines Prismenspektrographen erzeugt; der Spalt des lichtstarken Prismenspektrographen (von Schmidt und Haensch, Berlin) stand senkrecht zur Richtung der Interferenzstreifen. So erhielt man das Spektrum der Lichtquelle, indem jede Linie von Interferenzminimis durchzogen war. Figg. 1 und 2 zeigen einige so erhaltene Bilder; die Expositionszeit betrug bei Mg 3/, Stunden, bei Hg 1 Stunde, bei C 20 Minuten. Im einzelnen ist hierzu folgendes zu sagen:

Magnesium läßt die scharfen Linien 5529 und 4703, die weniger scharfen Linien 5184, 5173, 5167 und 4352, und end-

<sup>1)</sup> N. Galli u. K. Förstling, Physik. Zeitschr. 18. S. 155. 1917.

lich auf der violetten Seite des grünen Triplets Teile des Bandenspektrums erkennen. Die Bandenlinien sind scharf und sind durch die sehr regelmäßige Folge der Linien gekennzeichnet, so daß schräge Kurven im Bilde erscheinen, wie sie

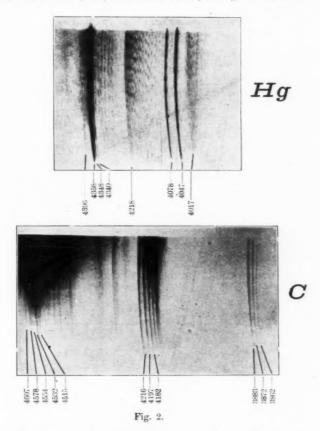


schon Wood<sup>1</sup>) im Spektrum des Titans und Eisens beobachtet hat und die als "Moiréemuster" bezeichnet werden mögen. Bemerkenswert ist, daß die Bandenköpfe, im Gegensatz zu den scharfen Linien, wie z. B. 5529, Interferenzpunkte mit schräger

<sup>1)</sup> R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 8, S. 607, 1907.

Zeichnung aufweisen. Die Bandenköpfe enthalten offenbar also Komponenten, die auch hier noch nicht aufgelöst sind.

Quecksilber zeigt neben den stark überexponierten Linien 4358, 4348, 4340 (blau) und 4078, 4047 (violett), welche sämt-



lich, wie bekannt, Trabanten haben, ausgedehnte Moiréemuster des Bandenspektrums mit den Hauptkanten 4396, 4218, 4017. Auch hier ist die Schärfe sämtlicher Bandenlinien augenfällig. Bei etwa 4170 zeigen die Moiréemuster einen parabelähnlichen

Verlauf; dies scheint auf eine symmetrische Folge von Bandenlinien hinzudeuten.

Kohlenstoff, der ein Bandenspektrum mit sehr engen Bandenlinien besitzt, zeigt die Köpfe der Banden weniger scharf als die vorangehenden Fälle des Hg und Mg. Auch die Bandenköpfe von C zeigen aber Interferenzen und zwar sind diese, wie besonders bei 4216 und 4197 erkennbar ist, sowohl nach rechts oben wie nach rechts unten schräg fortgesetzt; dies entspricht dem Umstande, daß die Köpfe zu Mehrfachserien gehören.

Dem Abstand zweier Interferenzmaxima entspricht hier im Blau 0,16, im Violett 0,15 Å.-E. Demnach lassen sich die einzelnen Bandenlinien, die zu derselben Serie gehören, quantitativ in eindeutiger Weise an Hand der schrägen Linien der Moiréemuster erst zuordnen, wenn ein stärker auflösender Prismenapparat, als er hier zur Verfügung stand, oder ein gutes Gitter oder mehrere planparallele Platten angewendet werden.

(Eingegangen 7. Juli 1921.)

### 4. Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten; von P. Ehrenfest und V. Trkal.\(^1\)

#### Einleitung.

Das Nernsttheorem, die Theorie der spezifischen Wärme der festen Körper, des Dampfdruckes und des Dissoziationsgleichgewichtes müssen ihre gemeinsamen Wurzel haben in den allgemeinen Grundlagen der statistischen Mechanik und in der Quantenhypothese. O. Stern<sup>2</sup>) und H. Tetrode<sup>3</sup>) haben gezeigt, wie man aus dem Nernsttheorem mit Hilfe der Einsteinschen Formel für die spezifische Wärme fester Körper und einer (kinetisch abgeleiteten) Dampfdruckformel für hohe Temperaturen die chemischen Konstanten (und damit das Dissoziationsgleichgewicht) berechnen kann. Trotz der großen Vorzüge dieses Verfahrens muß das Bedürfnis lebendig bleiben, die chemischen Konstanten und das Dissoziationsgleichgewicht mehr direkt zu berechnen durch Betrachtung der warmen Gase allein, ohne Heranziehung eines Kreisprozesses, der Kondensation, Abkühlung der Kristalle bis zum absoluten Nullpunkt, chemischer Umsetzung bei T=0, Erwärmung der neu geformten Kristalle und Verdampfung bei hoher Temperatur benutzt.

Aus diesem Bedürfnis erklärt sich, daß man auch nach Erscheinen der Arbeit von O. Stern (1913) immer wieder danach getrachtet hat, die älteren Berechnungsweisen der chemischen Konstanten, die O. Sackur<sup>3</sup>) im Jahre 1911—1913

Verkürzter Auszug aus der gleichnamigen Abhandlung im Versl. Ak. Amsterd. 28. (II) 1920 (= Proceed. Amsterdam 23. S. 162. 1920).

<sup>2)</sup> O. Stern, Phys. Ztschr. 14. S. 629. 1913.

H. Tetrode, Verslag Kon. Ak. v. Wetensch, Amsterdam 23. (II).
 1110. 1915; Proceedings Amsterdam 17. S. 1167. 1915 (im weiteren zitiert als "Abhandlung II").

O. Sackur, Ann. d. Phys. 36. S. 958. 1911; 40. S. 958. 1913;
 Nernst-Festschrift S. 405. 1912.

erl

du

VO:

Di

ko

ste

ka

ve

za

SC

Zi

In

lie

(v

tr

J

g

ti

I

g

und H. Tetrode 1) im Jahre 1912 gegeben haben, zu verbessern. Man betrachtet hierbei ein Gas von N gleichen Molekülen im Volumen V bei der Temperatur I, berechnet statistisch vermittels der einen oder anderen Formulierung der Quantenhypothese die "thermodynamische Wahrscheinlichkeit W" und behauptet durch die Vergleichung von r log W mit der thermodynamischen Entropie des Gases die in der Entropie unbestimmt bleibende Konstante eindeutig festlegen zu können. Es ist kein Zufall, daß dabei stets wieder derselbe Punkt dunkel bleibt2): nämlich, wie man in die "thermodynamische Wahrscheinlichkeit W" ein N-N (Sackur) oder ein (N!)-1 (Tetrode, I) hineinpressen kann, um einen brauchbaren Wert für die Entropie zu erhalten. Eine wirklich durchsichtige Festlegung der Abhängigkeit von N ist eben nur dadurch zu erhalten, daß man N durch einen reversiblen Prozeß verändert und dann die Wahrscheinlichkeitsquotienten mit den entsprechenden Entropiedifferenzen vergleicht. Will man nicht Kondensation und Verdampfung heranziehen (Stern und Tetrode, II), sondern allein mit Gasen arbeiten, so wird man also ein Gasgemisch betrachten müssen und die Molekülzahlen N1, N2, ..., N. der verschiedenen Gase durch Dissoziation verändern lassen.

Erinnert man sich an das eigentliche Ziel, dem man bei der Berechnung der chemischen Konstanten nachstrebt: Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes, so gelangt man schließlich zu folgender Formulierung des Problems: Betrachte X, Y, Z, ... Atome verschiedener Elemente, eingeschlossen in ein Volum V und ausgestattet mit der Energie E. Sie können sich auf sehr viel verschiedene Weise zu Molekülen verschiedener Sorten assoziieren. Bestimme mit Hilfe der Quantentheorie unmittelbar, welche der verschiedenen Dissoziationszustände relativ die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

Wir lösen dieses Problem mit Hilfsmitteln aus der statistischen Mechanik und Quantentheorie, die wir in §§ 2, 4 darlegen. Vergleicht man die so erhaltenen Dissoziationsgleichungen mit den entsprechenden der Thermodynamik, so

H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912 (im weiteren zitiert als ("Abhandlung I").

<sup>2)</sup> Vgl. § 9.

erhält man die Werte für die daselbst auftretenden Verbindungen der chemischen Konstanten (§ 6).

Unsere Darstellung beseitigt, wie wir hoffen, jeden Rest von Undeutlichkeiten bezüglich des Auftretens von  $N_1! N_2! \dots$  Dies schien uns nur dadurch erreichbar, daß man bei den kombinatorischen Rechnungen nicht bei den Molekülzahlen stehen bleibt, sondern bis auf die Atome zurückgreift. Nur so kann man für die Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit verschiedener Dissoziationszustände (veränderliche Molekülzahlen  $N_1, N_2, \dots, N_j$ ) eine ruhende, gemeinsame Basis schaffen: den Phasenraum von 6' (X+Y+Z) Dimensionen (§ 4).

Diese Vertiefung der kombinatorischen Rechnung durch Zurückgehen auf die Atome ergab noch folgendes Ergebnis: In dem Faktor, den die Permutation der Atome gleicher Sorte liefert

(vgl. Gl. (18)) 
$$\frac{X! \ Y! \ Z!}{N_1! \ N_2! \dots N_j! \ \sigma_1^{N_1} \ \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}},$$

treten nicht nur  $N_1!$   $N_2!$  ...  $N_j!$ , sondern auch die "Symmetriezahlen" der Moleküle  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , ...,  $\varrho_j$  (vgl. Gl. (6), § 3) auf. Sie beeinflussen das Dissoziationsgleichgewicht.

Dementsprechend mißte also der Zuhlenwert der chemischen Konstante eines Moleküls nicht nur von der Masse und den Trägheitsmomenten, sondern auch von der "Symmetriezahl" des Moleküls abhängen (vgl. Gl. (46), § 6).

#### § 1. Vollerregte und unerregte Freiheitsgrade.

Die thermodynamische Theorie des Dissoziationsgleichgewichts operiert mit Molekülen, die im betrachteten Temperaturgebiet konstante spezifische Wärmen besitzen, d. h. eventuelle Veränderungen der spezifischen Wärmen werden in den Rechnungen vernachlässigt. Ohne diese Vernachlässigung würden die Ausdrücke für die Entropie und Energie des Gasgemisches überhaupt nicht jene Form besitzen, welche der Definition des Begriffes der "chemischen Konstanten" zugrunde liegt."

Vgl. die Ausdrücke für Energie und Entropie im § 5 und in Planck, Thermodynamik §§ 287—241.

stets

von D. ]

matl mac

Fall

spre gung

sich

schi

dur

fest

dim

der

der Mo

bes

sion

ein

me

Te.

des

dir

 $q_1$ 

fes

du

be

VO

Sp

in

St

 $p_{\theta}$ 

In einer kinetischen Theorie des Dissoziationsgleichgewichtes müssen also analoge Annahmen oder Vernachlässigungen zugelassen werden, falls man zu einer kinetischen Interpretation der chemischen Konstanten gelangen will.

Wir werden uns in unseren Rechnungen die folgenden

Annahmen gestatten:

I. Die translatorischen Bewegungen der Moleküle und auch ihre rotatorischen Bewegungen 1) (ausgenommen die unter II a aufgezählten) werden in der Rechnung so behandelt, als ob sie keinerlei Quantenbeschränkungen unterworfen wären<sup>2</sup> (.. vollerregte Freiheitsgrade").

II. Für die Rechnungen werden dagegen als abwesend

angesehen 3):

a) Die Rotation zweiatomiger Moleküle rund um ihre Symmetrieachse und jede Rotation einatomiger Moleküle.

b) Innere Bewegungen der Atome im Molekül<sup>4</sup>) ("un-

erregte Freiheitsgrade").

Bemerkung. Entsprechend der "ersten" Quantentheorie von Planck haben wir hier vorläufig als tiefste Quantenstufe

3) D. h. für diese Freiheitsgrade beschränken wir uns bei der Be-

rechnung der Summe auf die niedrigste Quantenstufe.

<sup>1)</sup> Wir schließen also für den speziellen Zweck unserer Darlegung solche Fälle aus, in denen eine rotatorische Bewegung sich gerade in dem Zwischengebiet des "Halberregtseins" befindet. Ihre Berücksichtigung würde veränderliche spezifische Wärme in die Rechnung bringen (vgl. Nernst, Theor. u. exp. Grundlagen d. neuen Wärmesatzes, S. 136 unten. S. 137 oben).

<sup>2)</sup> D. h. wir approximieren für diese Freiheitsgrade alle Summen über konsekutive Quantenstufen durch die entsprechenden ffdqdp.

<sup>4)</sup> Diese Annahme liegt allen bisherigen Ableitungen der chemischen Konstanten für zwei- oder mehratomige Moleküle zugrunde, denn stets beschränkte man sich dabei auf "starre" Moleküle. Da wir hier direkt die Dissoziation der Moleküle betrachten, fällt diese Annahme mehr auf: Die Moleküle müssen sich doch erst allmählich auflockern, ehe sie dissoziieren können. Nun rechnen wir in der Tat so, als ob wir die folgende extreme Annahme machten: entweder befindet sich jeder innere Freiheitsgrad des Moleküls auf seiner niedrigsten Quantenstufe oder das Molekül ist bereits dissoziiert. Doch dies ist nur als rechnerische Approximation gemeint, ganz analog, wie man in den thermodynamischen Ableitungen den veränderlichen Beitrag vernachlässigt, den eine solche "Auflockerung" der Moleküle zur spezifischen Wärme liefern würde.

stets die von Null Quanten angenommen. Die Untersuchungen von N. Bohr (On the Quantum Theory of line-spectra. Part II. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og mathem. Afd., 8. Raekke IV, 1, 1918, Kobenhavn S. 75) machen wahrscheinlich, daß als tiefste Quantenstufe für viele Fälle die von der Quantenzahl Eins gelten muß. Entsprechende Modifikationen (speziell auch die Mitberücksichtigung der kinetischen Energie neben der potentiellen) dürfen sich aber nötigenfalls unschwer einführen lassen.

## § 2. Der Phasenraum eines Moleküls (u-Raum). Das u-Gewicht {u}.

Besteht ein Molekül aus  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  Atomen, z. B. drei verschiedenen chemischen Elementen, so läßt sich eine Phase durch 6 ( $\xi + \eta + \zeta$ ) Cartesischen Koordinaten und Momente festlegen, also auch durch einen Bildpunkt in einem 6 ( $\xi + \eta + \zeta$ )-dimensionalen " $\mu$ -Raum" (Phasenraum des Moleküls). Wegen der Annahmen IIa und IIb des vorigen Paragraphen ist aber der Phasenpunkt des Moleküls (" $\mu$ -Punkt"), so lange das Molekül nicht dissoziiert ist, auf ein Teilgebiet des " $\mu$ -Raumes" beschränkt, und zwar auf ein  $2 \times 6$ ,  $2 \times 5$  oder  $2 \times 3$ -dimensionales Gebiet, je nachdem, ob das Molekül mehr-, zwei- oder einatomig ist.

Beschränken wir uns einen Augenblick auf den Fall eines mehratomigen Moleküls  $(\xi+\eta+\zeta\text{-}\text{Atome})$ , so läßt sich dieses Teilgebiet folgendermaßen beschreiben: Wegen der Starrheit des Moleküle lassen sich die 3  $(\xi+\eta+\zeta)$  Cartesischen Koordinaten der Atome ausdrücken durch sechs Koordinaten  $q_1,\ q_2,\ \ldots,\ q_6$ , die die Lage und Orientation des Moleküls festlegen. Analog sind die Cartesischen Momente der Atome durch die zu  $q_1\ q_2,\ \ldots,\ q_6$  gehörigen Momente  $p_1,\ p_2,\ \ldots,\ p_6$  bestimmt. Lassen wir entsprechend der Annahme I des vorigen Paragraphen die  $q_1,\ \ldots,\ p_6$  innerhalb irgendwelcher Spielräume kontinuierlich verändern, so beschreibt der " $\mu$ -Punkt" innerhalb des 6  $(\xi+\eta+\zeta)$ -dimensionalen " $\mu$ -Raumes" ein Stück einer "Fläche" von zwölf Dimensionen, und die  $q_1,\ \ldots,\ p_6$  spielen die Rolle von krummlinigen Parametern auf der "Fläche".

Als " $\mu$ -Gewicht" { $\mu$ } dieses Gebietes definieren 1) wir folgende Größe:

Ar

ver

Ve

äq

wil

(6)

de

füi

Fr

(7)

je

kü

(8)

d.

(9

al

(1

W

d

84

I

a

(1

(1) 
$$\{\mu\} = h^{\eta(\xi + \eta + \xi) - 6} f \dots f d q_1 \dots d q_6 d p_1 \dots d p_6,$$

die Integrale erstreckt über den gewählten Spielraum.

In den späteren Anwendungen (§ 4) wird das Molekül translatorisch das ganze Volumen V eines Gefäßes zu durchstreichen haben und ebenso alle Drehorientationen. Führt man dementsprechend die Integrale über die q's aus, so erhält man:

(2) 
$$\{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \zeta) - 6} \cdot V \cdot 4\pi \cdot 2\pi \cdot f \cdot \cdot \cdot \int dp_1 \cdot \cdot \cdot dp_6$$

Die entsprechenden Ausdrücke für zwei- und einatomige Moleküle lauten:

(3) 
$$\{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \xi) - \delta} \cdot V \cdot 4\pi \cdot f \cdot \dots \cdot f d p_1 \dots d p_5$$

(4) 
$$\{\mu\} = h^{3(\xi + \eta + \xi) - 3} \cdot V \cdot f \cdot \cdot \cdot \int dp_1 \cdot \cdot \cdot dp_3.$$

In (3) ist  $\xi + \eta + \zeta = 2$  und in (4) gleich eins; um aber in den späteren Rechnungen (§ 4) möglichst symmetrische Formeln zu erhalten, haben wir dem Exponenten von h die obige Form gelassen.

#### § 3. Die Struktur des betrachteten Gasgemisches.

In ein Gefäß von Volumen V bringen wir X, Y, Z Atome von z. B. drei verschiedenen chemischen Elementen (Atommassen  $m_z$ ,  $m_\eta$ ,  $m_\zeta$ ). Diese Atome können sich auf sehr verschiedene Weise zu Molekülen assoziieren; in einem bestimmten Augenblick mögen anwesend sein j verschiedene Molekülsorten; ein Molekül von der i-ten Sorte bestehe aus  $\xi_i$ ,  $\eta_i$ ,  $\zeta_i$ -Atomen und besitze die Masse, Trägheitsmomente und potentielle Energie:

$$M_i; P_i, Q_i, R_i; \chi_i.$$

Die zunächst willkürliche Konstante in  $\chi_1$  fixieren wir durch folgende Festsetzung:

Wir schreiben den Atomen die potentielle Energie Null zu, wenn sie vollständig voneinander getrennt sind;  $\chi_i$  ist dann also eine negative Zahl, nämlich entgegengesetzt gleich der

Vgl. die Erläuterung dieser Definition an einem einfachen Beispiel ("Ergänzende Noten", I) in der Originalabhandl, Proceed. Amst. l. c.

Arbeit, die die Atome abgeben, wenn sie sich zum Molekül vereinigen.

Es kann vorkommen, daß ein Molekül Dank der speziellen Verteilung der gleichsortigen Atome in ihm mehrere völlig äquivalente Drehorientationen zuläßt; ihre Anzahl nennen wir die

(6) Symmetriezahl  $\sigma_i$ 

des Moleküls. (So würde z. B. für  $J_2$  die Zahl  $\sigma=2$  sein, für  $CH_4$  (Methan)  $\sigma=12$ ).

Schließlich bezeichnen wir mit  $f_i$  die Zahl der vollerregten Freiheitsgrade des Moleküls: also ist

(7) 
$$f_i = 3, 5, 6,$$

je nachdem es sich um ein-, zwei- oder mehratomige Moleküle handelt.

Die Anzahl der Moleküle verschiedener Sorten  $N_1$ ,  $N_2$ , ...,  $N_i$  sind gebunden an die Gleichungen:

(8) 
$$\sum_{1}^{j} N_{i} \xi_{i} = X, \quad \sum_{1}^{j} N_{i} \eta_{i} = Y, \quad \sum_{1}^{j} N_{i} \zeta_{i} = Z,$$

d. h. bei veränderlicher Dissoziation verändern wohl  $N_1,\ N_2$  ,  $\ldots$  ,  $N_j$  und auch die totale Anzahl der Moleküle

$$(9) N = \sum_{i=1}^{j} N_i,$$

aber nicht die Atomzahlen X, Y, Z.

Die totale Energie des Gasgemisches ist gegeben durch

$$(10) E = K + \sum N_i \chi_i,$$

wo K die totale kinetische Energie aller Moleküle ist.

Bei der thermodynamischen Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes (§ 6) werden wir mit den molaren, statt den molekularen Größen rechnen. Die Zahl von Avogadro sei bezeichnet mit

Dann gilt für die Anzahl von Grammolekülen  $n_i$ , ihren Inhalt an potentieller und kinetischer Energie per Grammolekül  $(b_i, C_i T)$  und ihre spezifische Wärme  $(C_i)$ 

(12) 
$$n_i = \frac{N_i}{\mathfrak{N}}, \quad b_i = \mathfrak{R}\chi_i, \quad C_i T = \mathfrak{R}.f_i.\frac{rT}{2}, \quad C_i = \mathfrak{R}.\frac{f_i}{2}r$$

lati

urs

(A1

der

hal

Fä

,,u-

7-1

(16

Hi

88

ei

In

de

ki

fe

u

wo

$$(13) r = \frac{R}{W}$$

ist, also auch

$$n_i R = N_i r.$$

### $\S$ 4. Der Phasenraum des Gases ( $\gamma$ -Raum). Das $\gamma$ -Gewicht $\{\gamma\}$ .

Die meist allgemeine "Phase" unseres Systems läßt sich durch die 6 (X+Y+Z) Cartesischen Koordinaten und Momente der X+Y+Z-Atome darstellen, also durch einen " $\gamma$ -Punkt" in einem 6 (X+Y+Z)-dimensionalen " $\gamma$ -Raume". Einem bestimmten Dissozitationszustand  $(N_1, N_2, \ldots, N_j)$  des Gasgemisches entspricht wegen der Annahme II  $(\S~1)$  ein Teilgebiet von 2F Dimensionen, wo

$$(15) F = \sum_{i=1}^{j} N_i f_i;$$

hierin ist wieder  $f_i$  gleich 6, 5 oder 3, je nachdem der Index i sich auf mehr-, zwei- oder einatomige Moleküle bezieht (vgl. Gl. (17)).

Wir müssen nun den Aufbau dieses Teilgebietes mehr eingehend besprechen.

Man greife eine individuelle "Phase" des Systems heraus (irgendeinen Punkt  $\gamma_1$  des " $\gamma$ -Raumes"); dann sind die X+Y+Z-Atome, die wir uns vorläufig durch angehängte Nummern individualisiert denken, in N-Moleküle assoziiert, die wir ebenfalls individuell numeriert denken. Auch die Totalenergie des Systems besitzt dann einen bestimmten Wert E. Wir nehmen nun Veränderungen von zwei Typen (A) und (B) mit der Phase des Systems vor A), die beide die Dissoziation (A), A, . . , A, und die Totalenergie E ungeändert lassen.

Veränderungen vom Typus [ $\Delta$ ]. — Von der Beginnphase  $\gamma_1$  ausgehend, lasse man die Moleküle unabhängig voneinander das gesamte Volumen  $V^2$ ) und alle möglichen Drehorientationen durchstreichen und lasse sie auch noch alle Trans-

Vgl. die einigermaßen verwandten Überlegungen in P. und T. Ehrenfest, Math. Enc. Bd. IV. Art. 32. § 12b.

 <sup>2)</sup> Volumkorrektion, herrührend von endlicher Ausdehnung der Moleküle vernachlässigt.

lations- und Rotationsgeschwindigkeiten annehmen, die mit der ursprünglichen totalen Energie verträglich sind.

Während so der  $\gamma$ -Punkt von  $\gamma_1$  ausgehend ein Gebiet  $(A_1)$  des  $\gamma$ -Raumes durchstreicht, durchstreichen die  $\mu$ -Punkte der verschiedenen individuellen Moleküle jeder in seinem eigenen  $\mu$ -Raum die Gebiete, die wir im § 2 besprochen haben. In der klassischen Theorie erhält man in ähnlichen Fällen für das  $\gamma$ -Volumen das Produkt der zugehörigen  $\gamma$ -Volumina. Hier definieren wir in Analogie dazu das  $\gamma$ -Gewicht  $\{\gamma_{\{A_1\}}\}$  des eben besprochenen Gebietes  $(A_1)$  durch

(16) 
$$\{\gamma\}_{(A_i)} = \prod_{i=1}^{j} \{\mu_i\}^{N_i}.$$

Hierin ist für  $\{\mu_i\}$  der Ausdruck (2), (3) oder (4) von § 2 zu setzen, je nachdem der Index i sich auf mehr-, zwei- oder einatomige Moleküle bezieht. Für die darin auftretenden Integrale über die Momente bestimmen sich die Grenzen aus dem Umstand, daß wegen der vorgeschriebenen Totalenergie E und die Dissoziation  $N_1, N_2, \ldots, N_j$  auch schon die totale kinetische Energie

$$(17) K = E - \sum N_{i \chi i}$$

festgelegt ist (vgl. (10) im § 3 und die Rechnungen weiter unten § 6).

Veränderungen vom Typus [B]. — Die Vertauschungen gleichartiger Atome untereinander lassen aus einem beliebigen  $\gamma$ -Punkt andere  $\gamma$ -Punkte entstehen.\(^1) Entsprechend den X! Y! Z! möglichen Permutationen der individuellen Atome gleicher Sorte gehört so stets ein "Stern" von X! Y! Z! verschiedenen  $\gamma$ -Punkten im  $\gamma$ -Raum zusammen und alle diese Phasenpunkte geben dem Gas gleiches E und gleiche Dissoziation  $(N_1, N_2, \ldots, N_d)$ .

ziation  $(N_1, N_2, \ldots, N_j)$ .

Um das gesamte  $\gamma$ -Gebiet zu erreichen, das mit  $\gamma_1$  die Größen E und  $N_1, N_2, \ldots, N_j$  gemeinsam hat, müssen wir

<sup>1)</sup> Je sechs Koordinatenachsen des  $\gamma$ -Raumes beziehen sich nämlich auf ein individuelles Atom. Vertauscht man also zwei Atome des Systems miteinander, so bleiben zwar beinahe alle Koordinaten des  $\gamma$ -Punktes ungeändert, aber 12 Koordinaten vertauschen paarweise ihren Wert.

also die Veränderungen vom Typus [A] und [B] miteinander kombinieren, doch derart, daß hein Gebiet mehrfach gezählt wird,

Wir behaupten, daß wir so zusammen mit dem Gebiete  $(A_1)$ ,  $(A_2)$ , . . . ,  $(A_{\mathfrak{P}})$  erhalten, wo

(18)<sup>1</sup>) 
$$\Re \frac{X! \ Y! \ Z!}{N_1! \ N_2! \dots N_j \ \sigma_1^{N_1} \ \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}}$$

Um den Beweis kurz anzudeuten, führen wir den Begriff "interne" Permutation ein.

Eine Permutation der Atome heiße "intern", wenn sie auch durch Translationen und Rotationen der starr bleibenden Moleküle vollzogen werden kann.

Einfache Beispiele: 1. Man lasse zwei Moleküle gleicher Sorte durch Translation und Rotatios ihre Lage und Orientation miteinander austauschen. 2. Man lasse ein Molekül von der Symmetriezahl  $\sigma_i$  (vgl. Gl. (6) durch Rotation aus einer Orientation in eine damit äquivalente übergehen.<sup>2</sup>) 3. Man führe an mehreren Molekülen gleichzeitig diese Operationen aus.

Eine derartige "interne" Permutation führt den Phasenpunkt des Systems z. B. von  $\gamma'$  nach  $\gamma''$ ; dabei ist aber folgendes wichtig:  $\gamma''$  liegt noch innerhalb des Phasengebietes (A'), das aus  $\gamma'$  schon durch die Veränderungen vom Typus [A] erzeugt wird. (Daran will ich auch die Bezeichnung "intern" erinnern.)

Von einem beliebigen Phasenpunkt γ ausgehend, gibt es stets

interne Permutationen $^4$ ) und alle diese so erreichten  $\gamma$ -Punkte liegen noch innerhalb ein und desselben A-Gebietes.

2) Denn die Operationen [A] enthalten alle möglichen Translationen und Rotationen der Moleküle, also auch diejenigen, welche unsere internen Permutationen ersetzen können.

4) Die Schwerpunkte der N<sub>i</sub>-Moleküle i-ter Sorte können ihre N<sub>i</sub>-Plätze untereinander permutieren und dabei kann jedes dieser Moleküle zwischen σ<sub>i</sub> äquivalenten Orientationen wählen.

<sup>1)</sup> Boltzmann hat in seiner berühmten Abhandlung: "Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann" (Wied. Ann. 22. S. 39. 1884, Wissensch. Abh. III, S. 71) eine ähnliche kombinatorische Größe bestimmt. Doch ist bei dem Vergleich der Größe Z in seiner Gleichung (3) mit unserem 

ß der Unterschied zu beachten, den wir in der folgenden Fußnote erwähnen.

<sup>2)</sup> In einem Molekül von der Struktur ABA ist also die Vertauschung der beiden Atome A eine interne Permutation, in einem Molekül von der Struktur AAB hingegen nicht. Bei Boltzmann a. a. O. würde auch die letzte Vertauschung als interne Permutation behandelt werden müssen. Das beruht darauf, daß bei ihm die Veränderungen von Typus [A] eine breitere Klasse formen als bei uns und alle Platzwechsel von gleichartigen Atomen innerhalb desselben Moleküls mit umfassen.

Danach wird folgendes deutlich: lassen wir aus der ursprünglichen Phase  $\gamma_1$  durch eine Operation [A] das Phasengewicht (A<sub>1</sub>) entstehen und üben nun auf jeden Punkt des Gebietes (A<sub>1</sub>) die X! Y! Z!-Operationen vom Typus [B] aus, so entstehen nicht etwa X! Y! Z! mit (A<sub>1</sub>) kongruente Gebiete, sondern im ganzen nur  $\mathfrak P$  (Gl. (18)), denn die X! Y! Z!-Permutationen der Atome zerfallen in  $\mathfrak P$ -Gruppen von je  $\mathfrak D$  internen Permutationen.

Fassen wir (16) und (18) zusammen, so erhalten wir für das totale  $\gamma$ -Gewicht *aller* Phasen, die zu gegebenem V, E und  $N_1$ ,  $N_2$ , ...,  $N_j$  gehören.

$$(20) \quad \{\gamma\} = \frac{X! \; Y! \; Z!}{N_1! \; N_2! \; \dots \; N_j! \; \sigma_1^{N_1} \; \sigma_2^{N_2} \; \sigma_j^{N_j}} \; \{\mu_1\}^{N_1} \{\mu_2\}^{N_2} \; \dots \; \{\mu_j\}^{N_j}.$$

Wir müssen nun noch die in den  $\{\mu_i\}$  auftretenden Integrale über die Momente aller translatorischen und rotatorischen Bewegungen der Moleküle berechnen.

Die totale kinetische Energie der Moleküle ist durch Gleichung (17) festgelegt; man hat über alle damit verträglichen Werte der Momente zu integrieren. Bezeichnet man diese Momente für einen Augenblick  $p_1, p_2, \ldots, p_F$ , wo F durch Gl. (15) gegeben ist, so besteht also zwischen diesen p's die folgende Gleichung:

(21) 
$$\frac{p_1^2}{2A_1} + \frac{p_3^2}{2A_2} + \ldots + \frac{p_F^2}{2A_F} = K,$$

wo die  $A_1$ ,  $A_2$ , ...,  $A_F$  je nach dem Index irgendeine der molekularen Massen oder Trägheitsmomente:

$$(22) M_1, P_1, Q_1, R_1; \ldots; M_j, P_j, Q_j, R_j$$

(vgl. (5), & 3) bedeuten.

Jene vielfache Integrale über die Momente liefern zusammen die Oberfläche des "Ellipsoides" (21). Bei Vernachlässigung von Zahlen der Größenordnung Eins gegenüber der großen Zahl F kann man dafür den folgenden Näherungsausdruck gebrauchen 1):

<sup>1)</sup> Das Volumen J einer Kugel vom Radius R im Raume von F Dimensionen und ihre Oberfläche O (Differential quotient von J nach R) betragen (vgl. z. B. P. H. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie, Bd. II,

(23) 
$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \left(\sqrt{2K\pi}\right)^F \sqrt{A_1 A_2 \dots A_F}.$$

Berücksichtigt man auch die anderen in den  $\{\mu_i\}$  auftretenden Faktoren (vgl. Gl. (2), (3), (4) im § 2) und beachtet die Bedeutung der Größen  $A_1, A_2, \ldots, A_F$ , so geht also der Ausdruck (20) für  $\{\gamma\}$  über in

die Bedeutung der Größen 
$$A_{1}, A_{2}, ..., A_{F}$$
, so geht al Ausdruck (20) für  $\{\gamma\}$  über in
$$\begin{cases}
\{\gamma\} = \frac{X! \ Y! \ Z!}{N_{1}! \ N_{2}! \dots N_{j}! \ \sigma_{1}^{N_{i}} \sigma_{2}^{N_{2}} \sigma_{j}^{N_{j}}} \cdot h^{3(X+Y+Z)} \cdot V^{N} \cdot \frac{1}{\Gamma(\frac{F}{2})} \cdot (\sqrt{2K\pi})^{F} \cdot \prod_{1}^{j} (\alpha_{i}^{"} h^{-f_{i}})^{N_{i}},
\end{cases}$$

wo

$$(25) \left\{ \begin{array}{ll} \alpha_i^{\,\prime\prime} = 4\,\pi.2\,\pi.\sqrt{\,M_i^{\,3}\,P_i\,Q_i\,R_i} \; \text{für mehratomige} \\ \alpha_i^{\,\prime\prime} = 4\,\pi. \quad \sqrt{\,M_i^{\,3}\,P_i^{\,2}} \qquad ,, \; \; \text{zweiatomige} \\ \alpha_i^{\,\prime\prime} = \qquad \sqrt{\,M_i^{\,3}} \qquad ,, \; \; \text{einatomige} \end{array} \right\} \; \text{Moleküle}$$

ist und die Größen  $f_v$  F und N durch die Gl. (7), § 3; (15), § 4 und (9), § 3 definiert sind.

# $\S$ 5. log $\{\gamma\}$ und die Entropie bei willkürlichem Dissoziationsgrad $(N_1,\ N_2,\ \dots,\ N_j).$

Unter Benutzung der Approximation von Stirling erhält man für log {γ} folgenden Näherungsausdruck:

(27) 
$$\begin{cases} \log \left\{\gamma\right\} = I + \sum N_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log \alpha_i'\right] \\ - \sum N_i \left[\log N_i - 1\right] - \frac{F}{2} \left[\log \frac{F}{2} - 1\right], \end{cases}$$

S. 289, Sammlung Schubert, Leipzig, 1905; J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases § 46):

$$J = \frac{1}{\varGamma\left(\frac{F}{2} + 1\right)} \sqrt{\,\pi^{\,F}} \ R^F \qquad O = \frac{1}{\varGamma\left(\frac{F}{2}\right)} \sqrt{\,\pi^{\,F}} \, R^{\,F - \,1}.$$

Es entspricht den üblichen Vernachlässigungen der Gastheorie (F enorm groß gegen Eins), wenn man  $\log J$  und  $\log O$  miteinander identifiziert, denn z. B. bei Benutzung der Approximation von Stirling erhält man Ausdrücke für  $\log J$  und  $\log O$ , die völlig zusammenfallen, wenn man nur F und F-1 miteinander identifiziert. Eine analoge Vernachlässigung begehen wir bezüglich der Ellipsoide.

wo

(28)1) 
$$I = \log [X! Y! Z! h^{3(X+Y+Z)}].$$

(30) 
$$\alpha_i' = \frac{\alpha_i''}{\sigma_i} \left[ \frac{\sqrt{2\pi}}{h} \right]^{f_i}.$$

Es mögen sich  $n_1$ ,  $n_2$ , ...,  $n_j$  Grammoleküle von idealen Gasen verschiedener Sorte in dem Volumen V bei der Temperatur T befinden; dann ist die Entropie und Energie des Gasgemisches gegeben durch

$$\begin{cases} \mathcal{S} = \Omega + \sum n_i \left( R \log \frac{V}{n_i} + C_i \log T + k_i \right) \\ = \Omega + \sum n_i \left( R \log V + C_i \log T + k_i \right) - R \sum n_i \log n_i . \end{cases}$$

$$(32) \qquad E = \sum n_i \left( C_i T + b_i \right).$$

Hierin bedeuten:  $\Omega$  eine Größe, die unabhängig ist von V, T und den  $n_i$ , aber in beliebiger Weise von z. B. x, y, z (Grammatome der verschiedenen Atomsorten des Systems) abhängen darf²),  $b_i$  die potentielle Energie eines Moleküls i-ter Sorte, gemessen gegenüber dem Zustand vollständiger Dissoziation als Nullzustand der potentiellen Energie,  $C_i$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

§ 6. Gegenüberstellung der kinetischen und thermodynamischen Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts.

Die daraus abgeleiteten Werte für die chemischen Konstanten.

Wir führen nun folgendes Axiom ein: Bei gegebenen Atomzahlen X, Y, Z, Volumen V und Totalenergie E ist das Dissoziationsgleichgewicht durch diejenigen Werte für die Molekül-

$$\log \frac{V}{N_i}$$
,  $\log \frac{K}{F}$ 

konstant und es verdoppelt sich also der Gesamtwert der Summen, hingegen wächst der Ausdruck I auf mehr als das Doppelte wegen der darin vorkommenden X! Y! Z! — Vgl. dazu § 8.

2) In den üblichen Darstellungen (vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik, IV. Aufl. § 237) läßt man \$\mathcal{Q}\$ weg. Bei der Vergleichung von Entropie mit "Logarithmus der Wahrscheinlichkeit" wird dann dieses eine Quelle von Undeutlichkeiten (vgl. § 9).

<sup>1)</sup> Man beachte folgendes: Verdoppelt man alle Atom- und Molekülzahlen, das Volumen V und die totale kinetische Energie K, so bleiben im Ausdruck für log  $\{\gamma\}$  die Zablenwerte von

zahlen  $N_1$ ,  $N_2$ , . . . ,  $N_j$  gekennzeichnet, die  $\log \{\gamma\}$  zu einem Maximum machen.

Fer

(39

une

(40

eir

(1

SI

Es möge

(33) 
$$\delta N_i = v_i \delta Q$$
 oder  $\delta n_i = v_i \delta q$ 

irgendeine<sup>1</sup>) mögliche, d. h. mit den gegebenen Atomzahlen X, Y, Z verträgliche chemische Umsetzung in unserem System vorstellen;  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , . . . ,  $\nu_j$  sind positive und negative ganze Zahlen, die die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Moleküle bei der elementaren Umsetzung angeben.<sup>2</sup>)

Die kinetische und thermodynamische Ableitung des Dissoziationsgleichgewichts lassen sich dann folgendermaßen gegenüberstellen:

$$\begin{array}{cccc} \text{(kinetisch)} & \text{(thermodynamisch)} \\ (34) & \delta \log \left\{\gamma\right\} = 0 & \delta S = 0 & (34') \\ (35) & \delta V = 0, & \delta N_i = v_i \delta Q & \delta V = 0, & \delta n_i = v_i \delta q & (35') \\ (36) & \delta E = \delta \left\{K + \sum N_i \chi_i \right\} = 0 & \delta E = \delta \sum n_i (C_i T + b)_i = 0 & (36') \end{array}$$

Einsetzung der Ausdrücke (26), (31), § 5 für log  $\{\gamma\}$  und S und Durchführung des Maximumproblems liefert folgendes Resultat:

$$(37) \begin{cases} \sum v_i \log N_i = (\log F) \sum v_i \\ + \sum v_i \log \alpha_i' - \frac{F}{2K} \sum v_i \chi_i \\ + \left(\log \frac{2K}{F}\right) \cdot \sum v_i \frac{f_i}{2} \end{cases} & \sum v_i \log n_i = (\log_i F) \sum v_i \\ + \frac{1}{R} \sum v_i (k_i - C_i - R) \\ - \frac{1}{RT} \sum v_i b_i + \log T \cdot \frac{1}{R} \sum v_i C_i \end{cases}$$

Wir wollen in (37') V durch den Totaldruck des Gasgemisches p ausdrücken mit Hilfe der Gleichung

$$(38) p V = RT \sum n_i.$$

<sup>1)</sup> Zwischen den Molekülen des Gemisches sind im allgemeinen mehrere verschiedene Umsetzungen möglich, jede charakterisiert durch ein besonderes System der Zahlen  $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ . Um das Dissoziationsgleichgewicht völlig festzulegen, d. h. die nötige Anzahl von Gleichungen zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen zu erhalten, muß man alle verschiedenen Umsetzungen [Variationen] betrachten (vgl. M. Planck, Thermodynamik, § 247).

<sup>2)</sup> M. Planck, Thermodynamik, § 244.

Ferner setzen wir in (37)

$$(39)^{1} \qquad K = F \cdot \frac{rT}{2}, \qquad p V = rT \sum N_{i}$$

und führen statt der N, (n,) die "Konzentrationen"

(40) 
$$C_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \ldots + N_j} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_j}$$

ein. Man erhält so

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -(\log p) \sum v_i \\ + \sum v_i \log \alpha_i' \\ - \frac{1}{rT} \sum v_i \chi_i \\ + (\log rT) \sum v_i \binom{f_i}{2} + 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i \\ + \frac{1}{R} \sum v_i (k_i + R) \\ \log R - C_i - R \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R) \\ \log R - C_i - R \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R) \\ \log R - C_i - R \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{pmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i = -\log p \end{vmatrix} \sum v_i (k_i + R)$$

$$\begin{vmatrix} \sum v_i \log c_i =$$

Vergleicht man (41') mit (41) unter Berücksichtigung von (12) bis (14), § 3, so erhält man für "die chemischen Konstanten"

$$(42) a_i = k_i + R \log R - C_i - R$$

die folgende Gleichung:

$$(43)^2) \qquad \frac{1}{R} \sum \nu_i \, a_i = \sum \nu_i \left\{ \log \alpha_i' + \left(\frac{f_i}{2} + 1\right) \log r \right\}$$

oder auch

$$\frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i \alpha_i,$$

wo

(45) 
$$\alpha_i = \log \alpha_i' + \left(\frac{f_i}{2} + 1\right) \log r$$

<sup>1)</sup> Diese beiden Gleichungen müssen eigentlich als Definitionen für die Größen p und T gelten, denn das Phasengebiet im " $\gamma$ -Raume", welches dem vorgegebenen V, E und  $N_1$ ,  $N_2$ , . . . ,  $N_j$  entspricht, umfaßt neben Maxwell-Boltzmannschen Zustandsverteilungen auch solche, die davon stark abweichen, für die also die Begriffe "Druck und Temperatur des Gases" zunächst gar keinen Sinn haben. Die erdrückende Majorität der Phasenpunkte dieses Gebietes liefert aber Maxwell-Boltzmannsche und dazu unmittelbar benachbarte Verteilungen und für sie gelten die Beziehungen (39), wenn man unter p und T die üblichen thermodynamischen Größen versteht.

<sup>2)</sup> Das Glied mit log r stammt aus log r T in der Gl. (41).

mit

gew

dab

8 8.

(59

gel rei

(60

un

An

(59

lic

na

Sy

sc

D

he

et

ZI

ist, d. h. nach (30) und (25)

$$\begin{cases} \alpha_{i} = \log \left[ \frac{4 \pi \cdot 2 \pi}{\sigma_{i}} \sqrt{M_{i}^{3} P_{i} Q_{i} R_{i}} \left( \frac{\sqrt{2 \pi r}}{h} \right)^{6} r \right] \\ \alpha_{i} = \log \left[ \frac{4 \pi}{\sigma_{i}} \sqrt{M_{i}^{3} P_{i}^{2}} \left( \frac{\sqrt{2 \pi r}}{h} \right)^{5} r \right] \\ \alpha_{i} = \log \left[ \sqrt{M_{i}^{3}} \left( \frac{\sqrt{2 \pi r}}{h} \right)^{3} r \right] \end{cases}$$

für mehr-, zwei- und einatomige Moleküle.

# § 7. Bemerkungen über unbestimmt bleibende additive Beiträge der Atome zur chemischen Konstante des Moleküls.

Wir können mit Molekülen der von uns betrachteten Sorten sehr viele voneinander verschiedene chemische Umsetzungen vornehmen, jede durch ein anderes System der Zahlen  $v_1,\ v_2,\ \ldots,\ v_j$  gekennzeichnet. \(^1) So erhalten wir stets eine zugehörige Gleichung für die chemischen Konstanten dieser Moleküle

$$\frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i a_i.$$

Trotzdem werden dadurch die  $a_i$  nicht vollständig festgelegt. Für jede mögliche chemische Umsetzung müssen nämlich die entsprechenden Zahlen  $v_1, v_2, \ldots, v_j$  den Gleichungen genügen:

(48) 
$$\sum v_i \, \xi_i = 0, \qquad \sum v_i \, \eta_i = 0, \qquad \sum v_i \, \zeta_i = 0.$$

Daraus folgt: Für jede beliebige chemische Umsetzung wird die entsprechende Gleichung (47) befriedigt durch den Ansatz:

49) 
$$\frac{a_i}{D} = a_i + \xi_i u + \eta_i v + \zeta_i w$$

bei noch völlig willkürlich bleibenden Werten der Zahlen u, v, w, d. h. die chemische Konstante eines Moleküls ist völlig bestimmt bis auf additive Konstanten, die die einzelnen Atome in das Molekül mitbringen und bei chemischen Umsetzungen mit sich

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 1), S. 622.

mitnehmen.¹) Bei der Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichts fallen diese unbestimmten Konstanten weg, weil es dabei, wie wir sahen, nur auf  $\sum v_i a_i$  ankommt.

### § 8. Kritische Bemerkungen über einige verwandte Ableitungen der chemischen Konstanten.

Während Boltzmann die Gleichung

(59) 
$$S_{2} - S_{1} = r \log \frac{W_{2}}{W_{1}}$$

gebraucht, gebrauchen Planck und im Anschluß an ihm zahlreiche andere Autoren die Gleichung

$$(60) S = r \log W,$$

und zwar gab, wie es scheint, gerade das Nernsttheorem den Anstoß zur Bevorzugung der Gleichung (60) vor der Gleichung (59), weil es einerseits für die Berechnung von S einen natürlichen Nullzustand, anderseits für die Berechnung von W ein natürliches Einheitsmaß darbot: einen beliebigen Zustand des Systems bei T=0.

Bei den meisten Berechnungen der chemischen Konstanten bleibt besonders dunkel, wie die "thermodynamische Wahrscheinlichkeit" eines Gases von seiner Molekülzahl abhängt.

Wir wollen kurz andeuten, wie diese Dunkelheit mit der

1) Die Entropiekonstanten  $k_i$  besitzen natürlich genau den gleichen Grad von Bestimmtheit und Unbestimmtheit. Dieselbe Unbestimmtheit bleibt bestehen, wenn man die chemischen Konstanten mit Hilfe ihrer Dampfdruckformel ableitet (vgl. "Ergänzende Noten", III) und auch daun, wenn man im Sinne Boltzmanns die Gleichung

$$S^* - S = r \left[ \log \left\{ \gamma^* \right\} - \log \left\{ \gamma \right\} \right]$$

heranziehen würde. Die hierin vorkommenden Molekülzahlen  $N_1^*, N_2^*, \ldots, N_j^*$  und  $N_1, N_2, \ldots, N_j$  müssen ja auch hier an Relationen von der Form

$$N_i^* - N_i = \nu_i \triangle Q$$
 (vgl. (33), § 6

gebunden sein, damit der Übergang mit der Zahl der vorhandenen Atome X, Y, Z verträglich sei. An Stelle der Gleichung Boltzmanns etwa die Festsetzung

$$S = r \log \{\gamma\}$$

zu gebrauchen, lehnen wir ab aus Gründen, die im § 9 erläutert werden Annalen der Physik. IV. Folge. 65.

ko:

bir

(61

801

re

tra

m

m

er

en

ei

m

al

W

er

M

le

V(

di

19

d

ö

Bevorzugung der Gleichung (60) zusammenhängt1: Man nimmt vor allem als zugegeben an, daß die Entropie des Gases doppelt so groß zu nehmen ist, wenn man Molekülzahl und Volumen gleichzeitig doppelt so groß nimmt. Nun ist die Entropiezunahme bei irgendeinem Prozeß in einem Gas von doppelt so vielen Molekülen in der Tat doppelt so groß als die entsprechende Entropiezunahme im ursprünglichen Gas. Hat es aber einen Sinn, die Entropie selber doppelt so groß zu nehmen und dadurch die Entropiedifferenz zwischen dem verdoppelten und dem einfachen Gas festzulegen? Durch welchen umkehrbaren Prozeß will man denn aus einem Quantum Gas das doppelte Quantum erzeugen? Und das wäre doch erforderlich, um die Entropiedifferenz  $\int dQ/T$  thermodynamisch klar zu definieren. - Wegen der Gleichung (60) steht man dann vor der schwierigen Aufgabe, irgendwie erreichen zu müssen. daß "die thermodynamische Wahrscheinlichkeit" eines doppelten Gasquantums gleich dem Quadrat der "thermodynamischen Wahrscheinlichkeit" des einfachen Quantums wird.2)

Um hier Klarheit zu schaffen, muß man auf die Boltzmannsche Gleichung (59) zurückgehen und sie anwenden auf einen reversibelen Prozeß, bei dem die Molekülzahlen sich verändern.

Wir wollen nun noch etwas näher das Verhältnis besprechen zwischen unserer Darstellung und anderen verwandten. Dabei handelt es sich uns ganz besonders um die Art, wie in den verschiedenen Darstellungen die Terme  $N_i \log N_i$  zustande

<sup>1)</sup> O. Stern bemerkt kürzlich wieder: "Die Schwierigkeit bei dieser Ableitung besteht in der Einführung der Größe N, die in ziemlich willkürlicher Weise geschieht." (Ztschr. f. Elektrochemie 25. S. 79. 1919 oben rechts.

<sup>2)</sup> Vgl., was wir über die Größen  $\Omega$  und I, die bei unserer Darstellung in der Entropie und log  $\{\gamma\}$  auftreten, in den Fußnoten 1) und 2), S. 621, sagen.

<sup>3)</sup> Betreffs der Darstellungen von Lenz (Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen. Teubner, S. 125. 1914) und Keesom (Phys. Ztschr. 14. S. 212. 1913), die die Methode von Debye von festen Körpern auf Gase übertragen, verweisen wir auf die Besprechungen, die H. A. Lorentz (Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam 23. (l) S. 515. 1914, § 6) und O. Stern, (Ztschr. f. Elektrochemie 25. S. 79. 1919, Abschn. C, gegen Ende) davon geben.

kommen. In unserer Darstellung stammen sie aus dem kombinatorischen Faktor

$$\mathfrak{P} \frac{X! \; Y! \; Z!}{N_1! \; N_2! \; \ldots, \; N_j! \; \sigma_1^{\; N_1} \; \sigma_2^{\; N_2} \; \sigma_j^{\; N_j}} \; .$$

Betrachtet man nicht, wie wir es taten, ein Gasgemisch, sondern ein einheitliches Gas von einatomigen. Molekülen, so reduziert sich der kombinatorische Faktor 🏗 auf:

$$\mathfrak{P} = \frac{X!}{X!} = 1.$$

Wie konnten dann aber die Autoren, die sich auf die Betrachtung eines einheitlichen Gases beschränkten, eine "thermodynamische Wahrscheinlichkeit" berechnen, deren Logarithmus einer brauchbaren Entropieformel entspricht? D. h. wie erreichen sie, daß die Entropie nicht den Term

(63) 
$$R \log V$$
 sondern  $R \log \frac{V}{n_i}$  enthält?

1. O. Sackur²) erreicht das angestrebte Ziel durch eine eigenartige Quantisierung der Bewegung der Gasmoleküle; man kann sagen, daß er so quantisiert, als ob jedes Molekül absonderlich in eine Zelle vom Volumen  $V/N_i$  eingeschlossen wäre.

2. M. Planck<sup>3</sup>) erreicht ebenfalls für den Term (63) nur erst dadurch die gute Form, daß er den Phasenraum der Moleküle ( $\mu$ -Raum) in desto größere "Elementargebiete" zerlegt, je größer die Zahl der Moleküle ist (G=Ng). Eine nähere Begründung für dieses Verfahren und die Festlegung von g werden als noch offene Probleme bezeichnet.<sup>4</sup>)

<sup>1)</sup> Das gleiche gilt für ein Gas mit mehratomigen Molekülen, für die  $\sigma=1$  ist.

<sup>2)</sup> O. Sackur, Ann. d. Phys. 40. S. 76. 1913.

<sup>3)</sup> M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., §§ 126, 133.

<sup>4)</sup> M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 131; auch M. Planck, Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen (Teubner 1914), S. 7; Phys. Ztschr. 14. S. 258. 1913. — In einer späteren Abhandhandlung (Sitzber. d. Preuß. Akad. Berlin S. 653—667. 1916) kommt Herr Planck noch einmal auf die Frage zurück, wobei er die Permutabilität der Moleküle berücksichtigt, doch betrachtet er selbst seine dortige Erörterung nicht als eine kombinatorische Begründung seiner Festsetzung über die Elementargebiete.

3. H. Tetrode (Abhandlung (I)) 1) stattet den Ausdruck für die "thermodynamische Wahrscheinlichkeit" mit dem Faktor  $1/N_i$ ! aus, damit ihr Logarithmus die von der Entropie übernommene Abhängigkeit zeige. Eine kombinatorische Begründung dieser Teilung durch  $N_i$ ! wird aber nicht gegeben. 2)

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912.

2) H. A. Lorentz (Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam 23. (I) S. 515. 1914; Proceedings, Amsterdam 19. S. 737. 1917) weist am Ende von § 5 darauf hin. H. Tetrode kommt in seiner Abhandlung (II), in der er die neue Ableitung mit Hilfe des Verdampfungsprozesses gibt, in einem Anhang aus Anlaß der Bemerkung von Lorentz noch einmal auf seine erste Ableitung zu sprechen. Doch legt er auch hier — nur ausführlicher — dar, daß die Teilung durch N<sub>i</sub>! nötig ist, damit man zur gewünschten Abhängigkeit der Entropie von N<sub>i</sub> gelauge. — P. Scherrer (Göttinger Nachr. S. 154. 1916) beruft sich bei dem gleichen Vorgehen ohne jede nähere Erläuterung auf J. W. Gibbs, Statistical Mechanics, 1902.

ta

b

d

(Eingegangen 19. Mai 1921.)

Bemerk. bei Korrektur (auf Verantwortung allein von P. Ehren fest mangels Möglichkeit genügend rascher Korrespondenz mit V. Trkal). M. Planck verläßt in der 4. Aufl. (1921) der "Wärmestrahlung" den in § 8, Bemerk. 2, erwähnten Weg (G=Ng) und begründet in § 182, 183 des Buches die Division durch N! mit Hilfe der Permutabilität der Moleküle ähnlich wie in seiner Abhandlung Berl. Akad. 1916. Da ich vermute, daß noch mäncher außer mir große Mühe mit diesen §§ 182, 183 haben wird, so sei es mir erlaubt auszusprechen, daß ich trotz aufrichtiger Bemühung nicht imstande bin, die dort gegebene Begründung für Division durch N! zu begreifen. [Vgl. zur Kritik unsere Gl. (62)].

# Zur Wasserfalltheorie der Gewitter; von P. Lenard.

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)1)

Es soll hier über Beobachtungen an fallenden Wassertropfen berichtet werden, die einen eigentümlichen, bisher unbekannten Vorgang zeigen, der in Gewitterwolken unterhalb der Schnee- oder Hagelgrenze ohne Zweifel statthat und der es sehr wohl verstehen läßt, wie Wasserfallelektrizität in solchen Wolken ausgiebig wirksam werden kann. Die Beobachtungen wurden von Herrn E. Hochschwender im Verlaufe einer schon 1913 begonnenen, dann durch den Krieg unterbrochen gewesenen Untersuchung ausgeführt2), deren Ausgangspunkt eben die Frage war, inwiefern in einer Wolke von genügendem Wassergehalt so reichliche Elektrizitätsentwicklung durch Wasserfallwirkung stattfinden könne, daß hierauf mit Recht eine Gewittertheorie sich gründen ließe. Unter Wasserfallwirkung verstehen wir dabei die an Wasserfällen reichlich auftretende negative Elektrisierung der Luft (positive des Wassers), deren Sitz der Fuß des Wasserfalles ist, wo die herabfallenden Wassermassen auf Wasserflächen oder auf das feuchte Gestein aufschlagen. Die zuerst in der freien Natur

Die Hauptresultate wurden vorgetragen bei der Naturforscherversammlung in Mannheim im Septemper 1920. Vgl. auch den 6. Tätigkeitsbericht des Radiolog. Instituts (Zeitschr. f. techn. Phys. 2. S. 10. 1921).

<sup>2)</sup> Veröffentlicht als Dissertation "Über das Zerblasen von Wassertropfen im Luftstrom und die Wasserfalltheorie der Gewitter", Heidelberg, 24. Juli 1919. Vorher schon in gleicher Richtung im Radiolog. Institut angestellte Versuche der Herren Botez und Trübi waren erfolglos geblieben; sie hatten aber bereits das nicht zuverlässige Gelingen einer Wiederholung der Simpsonschen Versuche gezeigt; vgl. P. Lenard, "Probl. komplexer Moleküle" II. S. 23 (Heidelberg bei Winter 1914).

an den großen Wasserfällen der Alpen beobachtete Wirkung ist schon vor langer Zeit auch im Laboratorium eingehend studiert worden 1) und ist dann fortgesetzt Gegenstand weiterer Untersuchung gewesen.2) Besonders wurde auch die Elektrizitätsentwicklung derjenigen Vorgänge quantitativ untersucht. sei es durch direkte Messung oder, wo dies nicht möglich war, durch einwandfreie Schlüsse, deren Vorkommen in regnenden Wolken anzunehmen ist3), nämlich das Zusammenprallen von Tropfen untereinander und das Zerreißen von Tropfen. Das Ergebnis war, daß diese Vorgänge nicht genügend elektrisch wirksam sind, um darauf eine Gewittertheorie gründen zu können, welches letztere Herr Simpson früher, aber auf Grund nicht genügend einwandfreier, auch nicht mit Sicherheit reproduzierbarer Beobachtungen unternommen hatte.4) Weiter war durch das Studium der elektrischen Doppelschicht an Wasseroberflächen - als der Ursache der Wasserfallelektrizität klar geworden, daß Zerreißen von Wassermassen durch Schwere (wie beim Abfallen von Tropfen) oder durch Trägheitswirkung (wie beim Zerfahren von Wasserstrahlen an einem Hindernis oder beim Zerfahren eines im Luftstrom schwebenden Tropfens infolge innerer Wirbelbewegung 5)) von vornherein garnicht als wirksam zu erwarten seien, wohl aber im Gegensatz dazu Zerblasen von Wasser durch einen Luftstrom, wie es im be-

P. Lenard, "Über die Elektrizität der Wasserfälle", Wied. Ann. 46. S. 584, 1892.

<sup>2)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung von A. Becker, Starks Jahrb. der Radioaktivität 9. S. 52. 1912; ferner P. Lenard, "Probleme komplexer Moleküle" 1914 und Ann. d. Phys. 47. S. 463. 1915.

Vgl. P. Lenard, "Über Regen", Meteorol. Zeitschr. S. 249.
 1904.

<sup>4)</sup> G. C. Simpson, Phil. Trans. 209. S. 397. 1909. Zur Kritik dieser Arbeit vgl. P. Lenard, "Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 31 u. f. und Ann. d. Phys. 47. S. 484. 1915. u. f., außerdem besonders die Dissertation von E. Hochschwender. Diese Kritik betrifft die physikalischen Grundlagen der Wasserfalltheorie der Gewitter. Zur Kritik durch meteorologische Beobachtungen vgl. die w. u. herangezogenen Arbeiten der Herren Schindelbauer, Simpson, Geitel, Seeliger, Gschwend.

Vgl. die bereits zitierte Untersuchung "Über Regen" (Meteorol. Zeitschr.).

kannten Zersprüher stattfindet.1) Denn die äußere, negativ geladene Belegung der Doppelschicht an der Wasseroberfläche zeigte sich nicht etwa in der angrenzenden Luft gelegen, wie man von vornherein hatte wohl erwarten dürfen, sondern in der äußersten Oberflächenschicht des Wassers selbst - die positive Belegung etwas weiter innen im Wasser -, so daß für Elektrizitätsentwicklung nicht die Abtrennung der an die Oberfläche grenzenden Luftschicht von Wasser in Betracht kommt, sondern vielmehr die Abtrennung genügend kleiner Wasserteile aus der Oberflächenschicht. Eben letzteres kann beim Zerblasen von Wassermassen mittels stoßweise tangential angreifender Luftströme erwartet werden, nicht aber beim Zerreißen oder Zerfahren des Wassers durch Wirkung seiner Schwere oder Trägheit, wobei die äußerste Molekülschicht von keinen anderen Kräften ergriffen wird, als die benachbarten inneren Schichten auch, so daß kein Anlaß zur Abtrennung äußerster Oberflächenteile vorhanden ist.

Auch beim Aufschlagen von Wasser auf ein Hindernis, wie am Fuße eines Wasserfalles, ist nicht etwa die Abtrennung der Luft vom Wasser infolge plötzlicher Verkleinerung der Wasseroberfläche als elektrisch wirksam zu befrachten, sondern das Zerblasen der Wasseroberfläche durch die zwischen den unten ankommenden Wassermassen und dem Hindernis heftig herausgetriebene Luft.

Nachdem so genügendes Verständnis für die vorhandenen Möglichkeiten elektrischer Wasserfallwirkung gewonnen war, blieb in bezug auf die Gewittertheorie nur die Frage offen, ob ein Zerblasen von Tropfen unter den in einer Gewitterwolke obwaltenden Umständen wirklich stattfindet. Ist die Frage zu bejahen, so ist eine Wasserfalltheorie der Gewitterals grundsätzlich berechtigt nachgewiesen. Ich habe nach Beobachtungen an Wassertropfen im Luftstrom eines Ventilators Bejahung der Frage angenommen, falls der zur Bildung sehr wasserreicher Wolken jedenfalls notwendige aufsteigende Luftstrom von über 8 m/sec Geschwindigkeit genügend tumul-

<sup>1) &</sup>quot;Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 27 u. f.

(V

d

tuarisch ist.1) Ob das letztere zutreffe, konnte noch fraglich erscheinen. Es wurde von sehr beachtlicher Seite bezweifelt, "daß die Luftbewegung in so kleinen Raumelementen tumultuarisch abläuft, daß sie an verschiedenen Stellen desselben Tropfens in ungleichartiger Weise angreift, denn nur so könnte man sich das Abreißen kleinster Teile der molekularen Oberflächenschicht bewirkt denken."2) Um hier Aufklärung zu schaffen, mußte der Vorgang des von mir beobachteten explosionsartigen Zerreißens von Wassertropfen im tumultuarischen Luftstrom genau im einzelnen untersucht werden und dies ist von Herrn Hochschwender eingehend mit quantitativer Verfolgung aller wesentlich in Betracht kommenden Umstände ausgeführt worden. Der dabei benutzte Apparat ist ähnlich dem von mir früher beschriebenen 3); er besteht aus einem sehr kräftigen und breiten Ventilator zur Erzeugung des nach oben gerichteten Luftstroms und aus der darüber befindlichen Abtropfvorrichtung.4) Es zeigte sich, daß bei genügender Veränderlichkeit der aufsteigenden Lustgeschwindigkeit ganz eigentümliche, nur bei Augenblicksbeleuchtung erkennbare Vor-

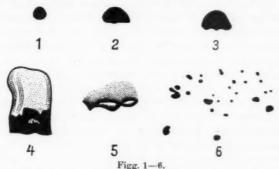
<sup>1)</sup> Man sehe die ausführliche Auseinandersetzung hierüber in den Ann. d. Phys. 47. S. 486 und 487. 1915. Es ist dort auch eine Berechnung der nach meinen Messungen zu erwartenden Elektrizitätsmenge und ein Vergleich derselben mit der nach Kohlrausch zur Blitzbildung notwendigen mitgeteilt. Auch ist eine praktische Prüfung der Wasserfalltheorie der Gewitter mittels Luftschiffes (Salzausstreuung auf die Gewitterwolke) vorgeschlagen. (Infolge eines Druckfehlers sind dort 1000 kg Salz für 1 cm² Wolkenoberfläche angegeben: es soll aber 1 km² heißen.) Eine ganz eingehende quantitative Behandlung der elektrischen Vorgänge in wasserreicher regnender Wolke bei genügend tumultuarischem aufsteigendem Luftstrom hat Herr Seeliger gegeben (Wiener Akad. 125 (IIa) S. 1167. 1916).

<sup>2)</sup> H. Geitel, "Zur Frage nach dem Ursprung der Niederschlagselektrizität", Phys. Zeitschr. 17. S. 459. 1916. Die Abhandlung bietet eine vortreffliche, höchst sachkundige und literaturkundige kritische Darstellung aller Gewittertheorien nach dem damaligen Stand der Kenntnis. Die Darstellung gilt auch bis heute noch; nur haben die im Vorliegenden zu betrachtenden Versuche Herrn Hochschwenders in bezug auf die Wasserfalltheorie neues Licht zugunsten der letzteren beigebracht.

<sup>3) &</sup>quot;Über Regen", Meteorol. Zeitschr. 1904, Fig. 1.

Genaue Beschreibung und Abbildung vgl. in der Dissertation von Hochschwender.

gänge auftreten, welche dem freien Auge nur als plötzliches Zerreißen des Tropfens ohne weitere Einzelheiten erscheinen. Der Tropfen wird, wie Herr Hochschwender gezeigt hat (vgl. die Figuren)<sup>1</sup>), von unten her durch den Luftstrom hutartig ausgehölt (Figg. 2 u. 3) und dann schnell von innen heraus



Ungefähr natürl. Größe. Zeit zwischen Figg. 1 und 4 etwa <sup>1</sup>/<sub>35</sub> Sek.

zerblasen, wobei sein oberer Teil auf Augenblicke in eine dünne Haut sich verwandelt (Fig. 4), die kurz danach vom Luftstrom durchlöchert wird, wobei der nun plötzlich frei durch den ringförmigen Wasserrest (Fig. 5) blasende Luftstrom offenbar eine große Zahl kleinster Tröpfehen von diesem Wasserrest nach oben abbläst, während die verbleibenden größeren Teile mehr seitlich auseinandergetrieben werden (Fig. 6). Daß die mit dem Luftstrom entweichenden kleinsten Tröpfehen negative elektrische Ladung mit sich nehmen, während die größeren Tropfen positive Elektrizität tragen, wie es nach unserer Erklärung der Wasserfallwirkung zu erwarten war, wurde von Herrn Hochschwender durch elektrometrische Versuche direkt nachgewiesen, wobei die Elektrizitätsentwicklung auch quantitativ genügend sich zeigte. Der Vorgang ist offenbar im wesentlichen der gleiche wie beim be-

<sup>1)</sup> Die Figuren sind nach Herrn Hochschwenders photograph. Aufnahmen gezeichnet; sie zeigen alles für wesentlich gehaltene vollkommen gut. Autotypische Abdrücke einer größeren Zahl von Aufnahmen, die allerdings auch etwas störende Unvollkommenheiten der Beleuchtungseinrichtung wiedergeben, findet man in Herrn Hochschwenders Dissertation.

kannten Zersprüher, wobei das zur Rohrmündung hingesaugte Wasser ebenfalls vom Luftstrom zerblasen wird 1) und wobei man ebenfalls den herabfallenden Tropfenregen positiv, die mit dem feinsten Wasserstaub entweichende Luft aber negativ geladen findet.

Herr Hochschwender fand beim soeben beschriebenen Zerblasen eines Tropfens destillierten Wassers von 4.78 mm Durchmesser 0,8·10<sup>-12</sup> Coulomb positive Elektrizität an dem so vollständig wie möglich aufgefangenen Wasser, was auf 1 cm3 Wasser umgerechnet 1,4.10-11 Coulomb entspricht. Allerdings war es nicht zu vermeiden, daß viele gröbere Wassertröpfchen, die einen Hauptteil der positiven Ladung tragen mußten, mit der die negative Ladung des feinsten Wasserstaubes tragenden Luft unaufgefangen entwichen. Die gemessene Ladung stellt daher nur einen Bruchteil der wirklich abgetrennten Ladung dar, die in der Gewitterwolke weit besser zur Geltung kommen kann, wo die großen verfügbaren Höhenunterschiede eine weit vollkommenere Trennung der feinsten und der gröberen Wasserteile ermöglichen. Dem entspricht auch das früher schon veröffentlichte Resultat vom Zersprüher, wobei die Auffangung des positiven Wasserstaubes getrennt von der die negativen Träger fortführenden Luft weit besser möglich ist, als bei den zerblasenen Tropfen und wobei 7.10-10 Coulomb für 1 cm3 sich ergaben.2) Es sind daher die von Herrn Seeliger3) seiner eingehenden quantitativen Betrachtung der elektrischen Vorgänge in Gewitterwolken zugrundegelegten 10-10 Coul./cm3 als durch Wasserfallwirkung in der Wolke gebildet und bis zur Blitzentladung führend vollkommen gerechtfertigt, vorausgesetzt, daß die Luftbewegung die geeignete Beschaffenheit hat.

In letzterer Beziehung ist wichtig, daß der oben abgebildete elektrisch wirksam gefundene Vorgang des "Zerblasens" von Wassertropfen, wie bereits hervorgehoben, nur bei stoßweise

<sup>1)</sup> Man sieht hier bei mikroskopischer Beobachtung in der Augenblicksbeleuchtung elektrischer Funken ungleichmäßig und wechselnd geformte Wassergebilde unter dem Einfluß des Luftstroms aus dem Rohre steigen, die an ihren Rändern in Zerfetzung begriffen sind (vgl. "Problemes komplexer Moleküle", Teil II, Note 47).

<sup>2) &</sup>quot;Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 27.

<sup>3)</sup> a. a. O.

schwankender aufsteigender Luftgeschwindigkeit eintritt. Offenbar sind es die bei plötzlicher Steigerung der Luftgeschwindigkeit an der Unterfläche der trägen, der Geschwindigkeitsänderung nicht sogleich folgenden Wassermasse auftretenden kurzdauernden großen Überdrucke der Luft, welche die Höhlung und die daran anschließenden Vorgänge bewirken. Im Gegensatz dazu steht der von mir früher beobachtete Vorgang des "Zerfahrens", der langsamer verläuft, eines sehr konstanten, wirbelfreien Luftstromes bedarf und elektrisch nur wenig wirksam oder unwirksam gefunden wurde.1) Er kommt zustande wenn die Oberflächenschichten des Tropfens bei ruhigem Schweben desselben Zeit haben, dem nach aufwärts gerichteten Luftstrom unter dem Einfluß der tangential gerichteten Reibungskraft zu folgen, ohne daß der Tropfen zerrissen wird, wobei in demselben ein Wirbelring sich ausbildet, der sich dann öffnet und nachher in Tropfen zerfällt.2) In der freien Atmosphäre spielt dieser Vorgang in seiner reinen Form wohl nur selten eine Rolle, da genügende Schwankungen des nach aufwärts gerichteten Luftstroms wohl meist nicht fehlen. Immerhin müßte bei wasserreichen großtropfigen Regen, wenn dieselben ohne starke Elektrizitätsentwicklung ablaufen, angenommen werden, daß derartiges Zerfahren der Tropfen durch Übergreifen der Luftbewegung vom Umfang aus nach Innen ohne das elektrisch wirksame Zerblasen in feinste Teile stattfindet, wenn auch natürlich nicht immer ganz in der reinen im stetigen Luftstrom eines Ventilators zu beobachtenden Form.

Die zum elektrisch wirksamen Zerblasen notwendigen Schwankungen der Luftgeschwindigkeit sind nach Herrn Hochschwenders Messungen aus der 4. Spalte der folgenden Tabelle ersichtlich.<sup>3</sup>) Die 2. Spalte enthält die nach meinen

<sup>1) &</sup>quot;Über Regen", Meteorol. Zeitschr. 1904 (die dortige den Vorgang erläuternde Fig. 2 ist verkehrt gedruckt; oben und unten ist zu vertauschen); "Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 31.

<sup>2)</sup> Solche Verwandlung von Tropfen in Wirbelringe kann man auch beim Hineintropfen einer gefärbten Flüssigkeit im Wasser sehen.

<sup>3)</sup> Ich habe in dieser Tabelle Herrn Hochschwenders und meine früheren Messungen noch besser auszunutzen gesucht, als es in seiner Dissertation geschehen ist. Es wurden die beobachteten Werte graphisch ausgeglichen und interpoliert. Die betr. Kurve schloß sich gut an die zu erwartenden Endwerte  $r_3 = \infty$  für r = 0 und  $r_3 = 0$  für  $r = \infty$  an.

	Luftgeschwindigkeit		Sehwankung
Tropfendurchmesser	$\begin{array}{c} {\bf zum} \ \ {\bf Schweben} \\ v_i \end{array}$	zum Zerblasen	$r_3 = v_3 - v_1$
mm	m/sec	m/see	m/sec
2,5	6,4	20	14
3	6,9	17,6	10,7
3,5	7,4	15,8	8,4
4	7,7	14,1	6,4
4,5	8,0	13,0	5,0
5	8,0	12,0	4,0
5,5	8,0	10,9	2,9
6	8,0	10,0	2,0

früheren Messungen zum Schweben, d. i. also überhaupt zur reichlichen Ausbildung der in der 1. Spalte verzeichneten Tropfengrößen notwendigen aufsteigenden Luftgeschwindigkeiten.<sup>1</sup>) Die 3. Spalte gibt die stärkeren Luftgeschwindigkeiten an, deren genügend plötzliches Eintreten<sup>2</sup>) relativ zum Tropfen nach Herrn Hochschwenders Messungen das oben beschriebene und abgebildete elektrisch wirksame Zerblasen derselben zur Folge hat. Die Schwankungen der Luftgeschwindigkeit, welche demnach zu diesem Zerblasen während des Schwebens notwendig sind, Spalte 4, ergeben sich durch Differenzbildung aus den Spalten 2 und 3. Man sieht, daß mit wachsendem Tropfendurchmesser die zum Zerblasen erforderlichen Schwankungen der aufsteigenden Luftgeschwindigkeiten kleiner werden: zugleich wachsen die zum Schweben, also zur ausgiebigen Ausbildung der betreffenden Tropfengröße erforderlichen Luftgeschwindigkeiten selbst, so daß die Schwankungen relativ zur Mittelgeschwindigkeit um so mehr kleiner werden. Für die größten möglichen Regentropfen, 5,5 mm Durchmesser<sup>3</sup>), ist nur die geringe Schwankung von rund 3 m/sec, bei der mittleren Geschwindigkeit von 8,0 m/sec erforderlich, um die Tropfen

<sup>1) &</sup>quot;Über Regen", Meteorolog. Zeitschr. 1904. S. 254. In der dortigen Tabelle ist ein Druckfehler zu berichtigen: Es soll bei 2r=1,5 mm v=1,2 (nicht 1,7) m/sec heißen.

<sup>2)</sup> Innerhalb einiger hundertel Sekunden in Hrn. Hochschwenders Vorsuchen

<sup>3)</sup> Größere Tropfen können anch in nicht schwankenden Luftströmen nur für die Dauer weniger Sekunden bestehen, da sie dann zerfahren ("Über Regen" a. a. O. S. 257).

während ihres Schwebens zu zerblasen. Sinkt z. B. die Luftgeschwindigkeit zeitweilig auf 6,5 m/sec, so beginnen die größten Tropfen mit 1,5 m/sec relativ zur Erde herabzufallen; steigt dann genügend plötzlich die Luftgeschwindigkeit auf 9,5 m/sec, so tritt gleichzeitig mit der Verhinderung des weiteren Herabfallens das Zerblasen der Tropfen ein. Der feinste Wasserstaub mit der negativen Elektrizität1) geht mit dem Luftstrom in große Höhen; die gröberen, positiv geladenen Tröpfchen vereinigen sich bald mit größeren, noch nicht zerblasenen Tropfen<sup>2</sup>), die dadurch beim nächsten Luftstoß zum Zerblasen kommen, und so fort. Es ist nicht zu bezweifeln. daß solche relativ geringe Schwankungen im aufsteigenden Luftstrom nicht fehlen werden, sobald die für das Zustandekommen großer Tropfen, wie fast alle Gewitterregen sie enthalten, erforderliche Geschwindigkeit von rund 8 m/sec überhaupt vorhanden ist3), daß also das elektrisch wirksame Zerblasen in großtropfigem Regen meist auch wirklich stattfinden wird, womit die Berechtigung der Wasserfalltheorie der gewöhnlichen, mit großtropfigem Regen verbundenen Gewitter gesichert ist.4) Bei Tropfen unter 4 mm Durchmesser würden die Schwankungen der aufsteigenden Geschwindigkeit schon

<sup>1)</sup> Nach der eingangs erörterten Theorie der Wasserfallelektrizität und der Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten sind dies Tröpfehen von kleinerem Durchmesser als Radius der Wirkungssphäre, 0,000008 mm bei Wasser nach Herrn Walters hierauf gerichteter eingehender Untersuchung (Dissertation Heidelberg, Mai 1918).

<sup>2)</sup> Eingehendes über diesen Vorgang: "Über Regen" (a. a. O.)

<sup>3)</sup> Vgl. hierüber auch die in Herrn Hochschwenders Dissertation (Abschnitt V) besprochene Literatur über die Beschaffenheit der atmosphärischen Luftströmungen.

<sup>4)</sup> Das von Herrn H. Mache unter günstigen Beleuchtungsverhältnissen beobachtete Aufblitzen einzelner Tropfen bald da bald dort in der Regenwand eines heftigen Gewitters (Meteorol. Zeitschr. 36. S. 350. 1919) kann geradezu als das Augenscheinlichwerden des von uns hier untersuchten elektrisch wirksamen Zerblasens der Regentropfen betrachtet werden. Die plötzliche Zerteilung je eines großen, wenig Licht reflektierenden Tropfens in viele kleine, viel Licht reflektierende Tröptchen muß dem Auge bei günstiger Beleuchtung als Aufblitzen erscheinen, wie es Herr Mache überzeugend erläutert hat. Der Anblick der Erscheinung im Ventilatorluftstrom, aus nicht zu großer Nähe, entspricht dem auch vollkommen.

größer als diese selbst sein müssen (vgl. die Tabelle), was wohl nicht so leicht in genügender räumlicher Ausdehnung wird eintreten können.1) Es setzt daher die Wasserfalltheorie der Gewitter das genügende Vorhandensein von Tropfen von 4 mm und größerem Durchmesser in einer Gewitterwolke voraus, was der Erfahrung bei Regentropfenmessungen aber auch gut entspricht2), dazu genügende Schwankungen des aufsteigenden Luftstroms, welche genügend lange Zeit ohne zu starkes Nachlassen des Luftstroms und also Herabfallen des Wassers anhalten müssen. Eben hierin würde das "genügend Tumultuarische" des Luftstroms bestehen, das wir von vornherein als Bedingung für Wasserfallgewitter angegeben haben. Daß die Bedingung zur Sommerzeit und in den Tropen leicht erfüllt sein kann, ist nicht zu bezweifeln, und es gewinnen nach Kenntnis von Herrn Hochschwenders Resultaten die Ausführung der Herren Geitel und Seeliger3) über die Berechtigung der Wasserfalltheorie der Gewitter volle und zweifelsfreie Bedeutung. Anders ist es bei kleintropfigen Landregen; hier kann der genügend tumultuarische Verlauf der Luftströme im allgemeinen zweifelhaft sein; denn gerade für die kleinen Tropfen müßten nach Herrn Hochschwenders Resultat, wie bemerkt, die Schwankungen der aufsteigenden Geschwindigkeit besonders groß sein um Wasserfallwirkung erwarten zu lassen. Es ist daher für die auch bei Landregen nicht fehlende Elektrizitätsentwicklung, welche allerdings gewöhnlich nicht bis zur Blitzbildung sich steigert, wohl eine andere Ursache anzunehmen 4), und es kommt hier-

<sup>1)</sup> Es stimmt dies mit meiner schon 1904 "Über Regen" gemachten Angabe überein, "daß Regentropfen bis zu 4 mm Durchmesser unter allen Windverhältnissen unversehrt ihren Weg durch die Luft finden werden."

Aus dem elektrisch nicht mitwirkenden Rande von Gewitterwolken können natürlich auch kleinere Regentropfen fallen.

<sup>3)</sup> Zitate s. oben.

<sup>4)</sup> In diesem Sinne sprechen auch die hauptsächlich an kleintropfigen Landregen gewonnenen Beobachtungen von Herrn Schindelbauer in ihrem Gegensatz zu den an tropischen Gewittern gemachten Beobachtungen des Herrn Simpson. Vgl. Schindelbauer, "Veröff. d. K. Pr. Meteorol. Instituts" Nr. 263; Simpson, Physik. Zeitschr. 14. S. 1292. 1913.

für besonders die Influenztheorie der Herren Elster und Geitel in Betracht, nachdem die "Ionentheorie" der Herren Wilson und Gerdien als ungenügend befunden worden ist.<sup>1</sup>) Dasselbe könnte auch für die Schneegewitter gelten.

Daß die bei Regenfällen häufig zu beobachtende Erniedrigung oder gar Umkehr des Erdpotentialgefälles ihren Sitz — im Gegensatz zu den bisher betrachteten Vorgängen — überhaupt nicht in den Wolken hat, sondern daß sie Wasserfallwirkung der auf den feuchten Erdboden oder auf Wasserflächen treffenden Regentropfen ist, habe ich schon 1892 eingehend begründet<sup>2</sup>), wie es auch durch alle seitherige Erfahrung als bestätigt zu betrachten ist.

Heidelberg, Mai 1921.

(Eingegangen 8. Juli 1921.)

<sup>1)</sup> Siehe H. Geitel, Physik. Zeitschr. 17. S. 463. 1916; R. Seeliger, Wiener Ber. 125 IIa. S. 1167. 1916; P. Gschwend, Starks Jahrb. 17. S. 74. 1920. Man vgl. außerdem die gegen die physikalischen Grundlagen der "Jonentheorie" vorliegenden Einwände, "Probleme komplexer Moleküle" 3. S. 53. 54. Der von Herrn Gschwend (a. a. O. S. 75) gegen die Wasserfalltheorie der Gewitter gemachte Einwand, daß er 710 gegentropfen von annähernd 130 mg Gewicht (6,3 mm Durchmesser) gefunden habe, trifft nicht; denn es ist bekannt ("Über Regen", Meteorolog. Zeitschr. 1904), daß Tropfendurchmesser über 5,5 mm überhaupt nicht bestehen können, und Durchmesser von 5 mm sind sehr wohl in Regen gemessen worden.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 46. S. 629. 1892 u. f.

### 6. Symmetrische, miteinander gekoppelte Liniengruppen im Eisenspektrum; von E. Gehrcke,

Syr

kor bei lies un

sta

be

ha

ist de

2.

G

ga be

SC

ni

si

G

G

Z

n

fi

d

l

(Hierzu Tafel III.)

Kürzlich hat Hr. Glaser<sup>1</sup>) eine vorzügliche Photographie von Teilen des violetten Eisenspektrums veröffentlicht. Diese läßt, wie im folgenden dargelegt wird, interessante Gruppierungen von Eisenlinien erkennen.

In Taf. III wird die Glasersche Aufnahme (Fig. 4 bei Glaser) wiedergegeben; darunter sind zusammengehörige Liniengruppen besonders gezeichnet und zwar im gleichen Maßstab und in möglichst genauer Anlehnung an die Originalaufnahme. Die Zahlen bedeuten die Abstände benachbarter Linien in Millimetern. Ein Pfeil kennzeichnet die Mitte einer Liniengruppe.

Am auffälligsten ist die mit  $\Delta$  bezeichnete Gruppe von 6 Linien, welche hinsichtlich der gegenseitigen Abstände und der Intensitäten um die Mitte bei  $\lambda$  4221 Å.-Einheiten symmetrisch aufgebaut liegen. Man sieht diese Tatsache der Symmetrie schon ohne Messung, wenn man (in der Originalaufnahme) die dem Komplex der 6 Linien benachbarten von rechts und links mit Papierblättern abdeckt.

Besonders überzeugend zeigt sich die Symmetrie der zu einer Gruppe gehörenden Linien bei der mit B bezeichneten, weit ausgedehnten Schar von 14 Linien. Die Mitte dieser Gruppe liegt bei  $\lambda$  4215. Augenscheinlich sind die beiden

L. Glaser, Annalen für Gewerbe und Bauwesen. 88, S. 32.
 1921 (15. Februar).

äußersten Linien die beiden stärksten, die im Bilde vorkommen, und es ist überraschend zu sehen, daß die diesen beiden Linien naheliegenden Gruppen von je 4 eng aneinanderliegenden Linien in symmetrischer Wiederkehr der Abstände und Intensitätsverhältnisse rechts und links auftreten.

Auch die Gruppe C, die offenbar zwischen je zwei sehr starken Doppellinien liegt und die aus 6 Linien besteht, ist bemerkenswert; ihre Mitte liegt bei  $\lambda$  4193,3. — Gruppe D hat ihre Mitte augenscheinlich bei  $\lambda$  4195,5. Die Gruppe E ist in der Mitte nicht leer, sondern besitzt im Gegensatz zu den vorher betrachteten Gruppen eine mittlere Spektrallinie bei  $\lambda$  4235; sie enthält 9 Linien. Gruppe F, mit der Mitte bei  $\lambda$  4199,3, umfaßt 16 Linien.

Ob unter den Abständen aller Linien eine gewisse Gesetzmäßigkeit insofern vorliegt, daß hier möglicherweise ganzzahlige Vielfache einer Grundeinheit auftreten, soll nicht behauptet werden, obwohl Hinweise auf derartiges vorzuliegen scheinen.

Besonders interessant ist, daß die einzelnen Liniengruppen nicht unabhängig voneinander, sondern miteinander verkoppelt sind; so gehören z.B. die beiden äußeren Komponenten der Gruppe A und ihre linke innere Komponente auch der Gruppe B an. Diese Verkopplung ist augenfällig. Auch in anderen der betrachteten Fälle scheinen Verkopplungen vorzuliegen, wennschon manchmal weniger überzeugend. Unregelmäßigkeiten in der Intensität symmetrischer Komponenten finden durch die Zugehörigkeit zu verschiedenen Gruppen ihre Erklärung.

Was die Deutung der beschriebenen Erscheinungen anlangt, so wird man bei den Bildern der einzelnen Gruppen an den Zeeman- oder Stark-Effekt erinnert. Möglicherweise liegen hier magnetische bzw. elektrische Linienausspaltungen vor, die durch magnetische bzw. elektrische Felder im Atom selbst bedingt sind. Es wäre verständlich, wenn beispielsweise beim Übergang eines der 26 Elektronen auf der Oberfläche des Eisenatoms an einen anderen Ort des Atoms wegen der starken magnetischen bzw. elektrischen Felder im Raum des Atoms ein Zeeman- bzw. Stark-Effekt vor sich ginge; die

642 E. Gehrche. Symmetr., miteinander gehopp. Liniengruppen usw.

Feldstärken in der Nähe des Atoms sind sehr bedeutende, sie würden die Größe der Aufspaltungen in Glasers Photographie erklären. Die gegenseitige Kopplung der Liniengruppen verspricht noch genauere Aufschlüsse über die hier obwaltenden Umstände zu geben.

Nachtrag bei der Korrektur: In einer inzwischen von Hrn. Glaser veröffentlichten Arbeit (Ann. f. Gew. u. Bauwesen SS. S. 42. 1921 (1. März) sind hervorragend gute Spektrogramme des Wolframs und Molybdäns enthalten, die gleichfalls eine Menge symmetrischer, gekoppelter Liniengruppen aufweisen. Die beschriebene Erscheinung ist also nicht auf das Eisenspektrum beschränkt.

(Eingegangen 20. April 1921.)

tis In

> (l a

> > (1

### 7. Die Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen und die Berechnungen von R. Gans; von W. Arkadiew.

#### § 1. Die Theorie von 1913.

Im Jahre 1913 habe ich eine Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen veröffentlicht. In dieser Theorie berücksichtige ich die Eigenperioden  $(T_0)$  des Weberschen Elementarmagneten und führe in den Berechnungen der sinusoidalen Vorgänge die komplexe magnetische Permeabilität  $\mu'$  und gleichfalls zum erstenmal den Begriff der magnetischen Leitfähigkeit ein, die ich durch  $\varrho$  bezeichne. Demzufolge erhalte ich

$$\mu' = \mu - i 2 \varrho T,$$

analog dem Ausdruck für den dielektrischen Koeffizient, wo man für absorbierende Medien schreibt

(13) 
$$\varepsilon' = \varepsilon - i 2 \sigma T,$$

wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und T die Periode der Wellen darstellen.

Für  $\mu$  und  $\varrho$  finde ich die Formeln

(14) 
$$\mu = 1 + (\mu_{\infty} - 1) \frac{1 - \nu^2}{\Theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2},$$

(15) 
$$\varrho = \frac{\mu_{\infty} - 1}{2 T_0} \cdot \frac{\Theta v^2}{\Theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2},$$

wobei  $v=\frac{T_0}{T}$  und  $\Theta$  das Verhältnis der Reibung der Elementarmagnete zu der Hälfte der kritischen, d. h. derjenigen, bei welcher die freie  $T_0=\infty$  wird, darstellt. Durch  $\mu_{\infty}$  ist die Anfangspermeabilität bei konstantem oder langsam wechselndem

W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 928—934, 1913. Viel ausführlicher im Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil. 45, S. 312 bis 345, 1913.

Felde  $(T=\infty)$  bezeichnet. Um den Verlauf der Größen  $\mu$  und  $\varrho$  in Abhängigkeit von der Periode T darzustellen, habe ich in meiner russischen Arbeit¹) in einem Diagramm um je 4 Kurven für  $\frac{\mu-1}{\mu_\infty-1}$  und für  $\frac{2\,T_0}{\mu_\infty-1}\,\varrho$  bei  $\Theta=0,5,\,1,\,2$  und 4 angegeben, Dieses Diagramm ist in Fig. 1 skizziert. Als Abszisse ist lg  $1/\nu$  eingetragen.

bei

11 7

in sie

(16) Ma

(15

Un

sch

(C)

m

ur

A

fü

(2

D

d

80

ti

d

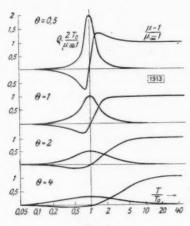


Fig. 1.

Die Untersuchung der Ausdrücke für  $\mu$  und  $\varrho$  zeigt, daß  $\mu$  in Gebieten, die hinreichend weit von v=1 oder  $T=T_0$  entfernt sind, diesseits und jenseits von diesem Punkt die konstanten Werte 1 und  $\mu_{\infty}$  hat. In der Nachbarschaft von v=1 geht  $\mu$  durch ein Minimum (bei  $v=\sqrt{1+\Theta}$ ) und, bei kleinen  $\Theta$  ( $\Theta < 1$ ), auch durch ein Maximum (bei  $v=\sqrt{1-\Theta}$ ). Dabei ist<sup>2</sup>)

$$\mu_{\min} = 1 - \frac{\mu_{\mathcal{D}} - 1}{\Theta(2 + \Theta)} \quad \text{und} \quad \mu_{\max} = 1 + \frac{\mu_{\mathcal{D}} - 1}{\Theta(2 - \Theta)}$$

<sup>1)</sup> W. Arkadiew, Journal a. a. O.

<sup>2)</sup> Es ist zweckmäßig diese Formeln von neuem zu schreiben, da sie bei Gans (s. w.), sowie bei mir (a. a. O.) nicht richtig angegeben sind.

Das  $\mu_{\min}$  ist immer vorhanden;  $\mu_{\min}$  hann gleich 0 sein bei  $\Theta = \sqrt{\mu_{\infty}} - 1$ . Bei noch kleineren Werten von  $\Theta$  hann  $\mu$  negativ sein. Die magnetische Leitfähigkeit  $\varrho$  ist gleich Null in Gebieten, wo  $\mu$  konstant ist. Bei  $T = T_0$  ( $\nu = 1$ ) erreicht sie ein Maximum und wird dabei gleich

$$\varrho_{\text{max}} = \frac{\mu_{\infty} - 1}{2 T_0 \Theta}.$$

Man kann o durch omax in folgender Weise ausdrücken:

(15') 
$$\varrho = \varrho_{\max} \frac{\Theta^2 \nu^2}{\Theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2}.$$

Unter meinen Voraussetzungen habe ich damals den Maxwellschen Gleichungen eine ganz symmetrische Form gegeben:

(C) 
$$\begin{cases} \operatorname{rot} H = & \frac{e}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} E, \\ \operatorname{rot} E = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{4\pi\varrho}{c} H. \end{cases}$$

Ferner habe ich einige Beispiele der Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Dispersion und Absorption elektromagnetischer Wellen in ferromagnetischen Metallen angeführt und u. a. gezeigt, daß anstatt des in der Metalloptik bekannten Ausdruckes (bei  $\varrho=0$ )

$$(21) n^2 = \varkappa^2 = \sigma T \mu$$

für ferromagnetisches Material bei  $\mu \gg 0$  die Formeln auftreten:

(20) 
$$\begin{cases} n^2 = \sigma T (\sqrt{\mu^2 + 4 \varrho^2 T^2} - 2 \varrho T), \\ \varkappa^2 = \sigma T (\sqrt{\mu^2 + 4 \varrho^2 T^2} + 2 \varrho T). \end{cases}$$

Die Klammerausdrücke ersetzen die Größe  $\mu$  in (21) und stellen die einzelnen Fälle der Größe dar, die in verschiedenen Vorgängen verschieden sein kann und die ich die scheinbare magnetische Permeabilität genannt und durch " $\mu$ " bezeichnet habe.¹)

Man berechnet diese Größe in der Voraussetzung, "daβ die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen zeigt"<sup>2</sup>)

<sup>1)</sup> W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 931 u. 933. 1913.

W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913, Fußnote;
 Ann. d. Phys. 58. S. 132. 1919.

1

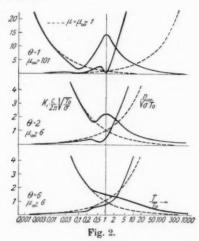
Bei  $\mu=0$ , wenn  $\epsilon/2\,\sigma\,T$  gegen 1 klein ist, gilt, wie ich gezeigt habe,

$$n^2 = \frac{\varepsilon^2 \, \varrho}{4 \, \sigma}$$
 und  $x^2 = \sigma \, T^2 \cdot 4 \, \varrho$ .

Nun wird

$$_{n}\mu_{n}^{\ \ \ \ \ \ \ }=\frac{\epsilon^{3}\,\varrho}{4\,\sigma^{2}\,T} \quad {\rm und} \quad _{n}\mu_{n}^{\ \ \ \ \ \ \ }=4\,\varrho\,T.$$

Da ich für Eisen  $\Theta=7$  bei  $\mu_{\infty}=86$  gefunden habe und jetzt Gans für Nickel  $\Theta=1,3$  bei  $\mu_{\infty}=12$  findet, so ist ersichtlich, daß  $\mu$  einen Nullwert erhalten kann, da  $\Theta<\sqrt{\mu_{\infty}}-1$  ist. Auf Grund der oben angeführten Gleichung für n könnte man deshalb die Dielektrizitätskonstante für Eisen und Nickel zu bestimmen trachten.



Falls man die Größe  $\mu$  und  $\varrho$ , die durch die Kurven von Fig. 1 gegeben sind, kennt, so kann man n und  $\varkappa$  für verschiedene  $v=\frac{T_o}{T}=\frac{\lambda_o}{\lambda}$  berechnen. In der Fig. 2 ist der Verlauf des Brechungskoeffizienten n und des Koeffizienten  $\varkappa_1=\frac{2\pi\,\varkappa}{\lambda}$  dargestellt;  $\varkappa_1$  bestimmt die Abnahme der Welleuamplitude auf der Längeneinheit mittels der Gleichung

$$X = X_0 e^{-\kappa_i z}.$$

Diese Kurven sind für verschiedene Größen  $\Theta$  und  $\mu_{\infty}$  gegeben. Die punktierten Kurven geben den Verlauf von n und  $z_1$  in der Voraussetzung, daß  $\mu=\mu_{\infty}=$  Konst. = 1 ist, an. Früher haben wir gesehen, daß  $\mu$  nicht gleich Null sein kann, wenn  $\Theta>\sqrt{\mu_{\infty}}-1$  ist. In diesem Falle ist kein Wert von n durch  $\varepsilon$  bestimmt. In der Fig. 2 findet das bei  $\Theta=2$  und  $\Theta=6$  statt, wo eine so starke Vertiefung der n-Kurve, die bei  $\Theta=1$  und  $\mu_{\infty}=101$  auftritt, nicht mehr zu konstatieren ist.

Die magnetische Leitfähigkeit bedingt die Wärmeentwichlung im Ferromagnetikum, die leicht zu berechnen ist. Daraus habe ich die Erwärmung des geschlossenen magnetischen Kreises eines nicht existierenden, aber denkbaren Transformators für konstanten Strom berechnet.¹) Die magnetische Leitfähigkeit ist eine fiktine Gröβe, die durch die Phasendifferenz & der Schwingungen der Elementarmagneten und derjenigen des Feldes bedingt ist. Für diese Verzögerung berechne ich²)

$$\operatorname{tg}\,\vartheta=\Theta\,\frac{\nu}{1-\nu^2}\,\cdot$$

Im Falle der Resonanz, wenn  $\lambda=\lambda_0$  ist und  $\nu=1$ , erreicht  $\varrho$  ein Maximum. Dabei ist  $\mu-1=0$  und  $\vartheta=\frac{\pi}{2}$ . Der magnetische Strom

$$S_{m} = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\partial H}{\partial t} + \varrho H$$

ist bei v = 1 gleich

$$S_{\rm m} = \frac{1}{4\pi} \, \frac{\partial \, H}{\partial \, t} + \varrho_{\rm max} \, H \, . \label{eq:Smax}$$

Das heißt, daß die Permeabilität, die durch den Stoff bedingt ist, verschwindet, wobei magnetische Leitfähigkeit nachbleibt. In diesem Falle fällt die größte Geschwindigkeit der Bewegung der magnetischen Massen nicht mit der größten Geschwindigkeit der Feldänderung, sondern mit dem größten Werte des Feldes selbst zusammen:  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ . Jetzt stützt sich die mechanische Kraft, die die Elementarmagnete bewegt, unmittelbar

<sup>1)</sup> W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 934. 1913.

W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. Phys. Teil 45.
 322 u. 338. 1913.

auf den zähen Widerstand des Mediums; die Energie, die zur Unterhaltung der Schwingungen der Teilchen nötig ist, ohne in die kinetische Form überzugehen, wird zur Überwindung der Reibung, d. h. des magnetischen Widerstandes des Eisens  $(1/\varrho)$ , ausgenutzt. 1)

Wenn  $\nu$  größer als 1 ist  $(T < T_0)$ , so ist  $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$ ; dann werden die Verschiebungen der Elementarmagneten gegen das Feld gerichtet und darum kann  $\mu$  Null und sogar negativ sein (vgl. oben). Die magnetische Induktion B ist dann auch negativ. Diese Folgerungen, die auch schon im Jahre 1913 ausgesprochen sind 1), finden ihre experimentelle Bestätigung in dem Werte der scheinbaren Permeabilität eines Nickeldrahtes, die ich damals bei  $\lambda = 1.3$  cm gleich 0.85 gefunden habe; das lehrt, daß die ferromagnetischen Metalle bei sehr schnellen elektrischen Schwingungen die diamagnetischen Eigenschaften von der bisher noch nicht erreichten Stärke aufweisen.

Bei der Betrachtung des Mechanismus der Magnetisierung finde ich, daß die Elementarmagneten zwei Eigenperioden besitzen müssen; bei der Magnetisierung des Stoffes drehen sie sich in einer gemeinsamen Bewegung, deren Phasenverzögerung und Amplitude durch die Eigenperiode  $T_0$  und die Eigenwellenlänge  $\lambda_0$  bedingt wird. Bei der Drehung eines einzelnen Elementarmagneten oder gemeinsamer ungeordneter Bewegung von vielen Elementarmagneten muß eine viel kürzere Eigenperiode auftreten mit der Eigenwellenlänge  $\lambda_1$ . Im ersten Falle berechne ich nach der Weberschen Theorie die Direktionskraft D der gemeinsamen (oder geordneten) Bewegung der Elementarmagnete mittels der Formel

$$D = \frac{8\pi}{3} \frac{J_{\infty}}{\mu_{\infty} - 1},$$

wobei  $J_{\infty}$  die Sättigungsmagnetisierung des Stoffes bezeichnet. Bei der ungeordneten Bewegung wirkt das Weißsche molekulare Feld  $NJ_{\infty}$ , dessen Wert einige Millionen Gauss beträgt. Meine Theorie wendet bei den Elementarmagneten die Gesetze

W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 45.
 322 u. 388, 1913,

der Statik und Dynamik der magnetischen Nadel an und gibt für die Eigenperiode des Elementarmagneten den Ausdruck

$$(6) T = 2\pi \sqrt{\frac{K}{m D}},$$

wo K das Trägheitsmoment und m das magnetische Moment darstellen. K nehme ich gleich 0,4  $Mr^2$  an, wobei M die Masse und r den Halbmesser des Elementarmagneten bezeichnet. Ersetzen wir das Verhältnis M/m durch  $\delta/J_{\infty}$ , wobei  $\delta$  die Dichte des Stoffes ist, so erhalten wir

(24) 
$$T_0 = 2 \pi r \sqrt{\frac{0.4 \delta}{D J_{\infty}}} = \frac{r}{J_{\infty}} \sqrt{\frac{3 \cdot 0.4}{2} \pi \delta (\mu_{\infty} - 1)}$$
.

Auf Grund dieser Theorie habe ich die Resultate meiner Messungen der Absorption der elektrischen Wellen an Drähten bearbeitet und habe so für verschiedene Eisen- und Nickeldrähte die Werte von  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\theta$ ,  $\varrho_{\max}$ , r und  $\eta$ , d. h. des Koeffizienten der inneren Reibung des Mediums berechnet. Diese Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	$T_0$ see	λ <sub>o</sub> cm	λ <sub>1</sub> em	0	$\varrho_{\rm max}{\rm sec}^{-1}$	r em	$\eta \text{ cm}^{-1} g \text{ sec}^{-1}$	
Fe Ni	$\begin{array}{ c c c c c c } \hline 1,97 \cdot 10^{-10} \\ 2,43 \cdot 10^{-10} \\ \hline \end{array}$	5,9 7,3			3 · 10 <sup>10</sup> 0,5 · 10 <sup>10</sup>		$\begin{array}{c c} 1,5 \cdot 10^{-5} \\ 1,2 \cdot 10^{-5} \end{array}$	

## § 2. Die Berechnungen von R. Gans.

Jetzt, nach Verlauf von acht Jahren, erfahre ich, daß die angeführte Theorie mit allen ihren Einzelheiten auch von anderen Physikern angenommen worden ist und daß sie bei Richard Gans Anwendung bei seinen Berechnungen der Permeabilität eines Nickeldrahtes bei schnellen elektrischen Schwingungen gefunden hat. In der Tat, meine deutsche, sowie meine ausführlichere russische Publikation, die ich allen Physikern, welche sich mit dem Magnetismus beschäftigen, gesandt habe, enthalten die Begriffe, Termina, Gleichungen und Diagramme, die Gans in seiner Arbeit von 1921 wiederholt. Da aber die Art der Darstellung der Arbeit von Gans und Loyarte¹) leicht zu Miβverständnissen führen könnte, erachte ich mich für berechtigt, einige Erklärungen anzubringen.

<sup>1)</sup> R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 209. 1921.

Obgleich die Berechnungen von Gans etwas von den meinen abweichen, so stimmen doch seine Endformeln mit den meinigen vollständig überein.

Er findet z. B., daß zwei Eigenperioden der Schwingungen der Elementarmagneten (der Magnetonen nach Gans) existieren müssen, deren Schwingungszahl er durch  $n_0$  und  $n_0$  bezeichnet, er führt, wie ich, den Faktor  $\varrho$  ein, den, schreibt Gans, "wir die magnetische Leitfähigkeit nennen wollen". Für magnetische Permeabilität und Leitfähigkeit findet er die Ausdrücke [Formel (19) bei Gans], die mit den oben angeführten (14) und (15) genau zusammenfallen. Nur ist bei Gans die Formel nicht für  $\mu$ , sondern für  $x=\frac{\mu-1}{4\pi}$  geschrieben,  $\Theta$  ist mit  $\varepsilon$  und  $\varepsilon$  with  $\varepsilon$  mit  $\varepsilon$  bezeichnet. Den Verlauf der Größen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon$  veranschaulicht Gans, wie in der russischen Arbeit. mittels der Funktionen

$$y = \frac{x}{x_0} = \frac{\mu - 1}{\mu_{\infty} - 1}$$
 und  $z = \frac{\varrho}{2\pi x_0 n_0'} = \frac{2 T_0}{\mu_{\infty} - 1} \varrho$ ,

in drei Kurven (Fig. 2, 3 und 4), für s=0.5, 1 und 2, die die sechs Kurven der Fig. 2 der russischen Arbeit, für  $\Theta=0.5$ , 1 und 2 reproduzieren. Fig. 1 stellt das entsprechende Diagramm der russischen Arbeit dar. Zur Berechnung der elektromagnetischen Vorgänge gibt Gans die Maxwellschen Gleichungen in der oben angeführten symmetrischen Form (C) und führt den Begriff der scheinbaren magnetischen Permeabilität ein, deren Ausdrücke mit den Formeln (20) zusammenfallen.<sup>1</sup>) Zur Berechnung des Durchmessers des Elementarmagneten schreibt er die Gleichung (112)

$$(2 r)^2 = \frac{5}{2 \pi^2} \frac{A J_{\infty}}{n_c^2 \delta}$$

<sup>1)</sup> In einer anderen Arbeit (Ann. d. Phys. 64. S. 250. 1921) trachtet Gans zu erklären, daß die Werte von  $\mu$  in meinen experimentellen Arbeiten dasjenige darstellen, "was wir scheinbare Permeabilität  $\mu^*$  genannt haben". Das rührt aber von einem Mißverständnis her, da daselbe ganz deutlich schon in meinen Arbeiten ausgedrückt ist, wo auch der Begriff der "scheinbaren Permeabilität" " $\mu$ " zur Beschreibung der magnetischen Vorgänge bei schnellen elektrischen Schwingungen bereits eingeführt ist.

wobei  $\mathcal{A}$  die Direktionskraft bei ungeordneten ("wahren" nach Gans) Schwingungen und  $n_0$  die Schwingungszahl der ungeordneten Bewegung darstellen. Die Größe  $\mathcal{A}$  berechnet Gans nach seiner Formel (109)

$$A = \frac{2}{3} g J_{\infty}$$

und die Größe  $n_0$  nach der Gleichung (105) mittels des Ausdruckes

$$n_0^2 = n_0'^2 g \varkappa_0;$$

darum würde es einfacher sein, anstatt der Formel (112) den Durchmesser 2r direkt mittels der folgenden Formel zu bestimmen:

$$(2\;r)^2 = \frac{5}{2\,\pi^2}\; \frac{\frac{2}{3}\,J_{\infty}^{\;\;2}}{n_0{'}^{\;2}\,z_0\,\delta}\; \cdot \label{eq:prop}$$

Da  $\varkappa_0 = \frac{\mu_{\infty} - 1}{4\pi}$  und  $n_0' = \frac{1}{T_0'}$  ist, so kann man sich überzeugen, daß diese Formel und folglich die Gleichung (112); nach der Gans den Durchmesser der Elementarmagnete berechnet, mit meiner Gleichung (24) identisch ist.

In folgender Tabelle stelle ich die Werte für Nickeldrähte vom Durchmesser d, die von mir und Gans berechnet sind, zusammen:

Verfasser	d mm	lo em	λ <sub>1</sub> cm	0	€max sec-1	r em
W. Arkadiew 1913 R. Gans 1921	0,053 0,55—0,535	7,3	0,054	5 1,3	$5 \cdot 10^9$ $5,224 \cdot 10^9$	8,3 · 10 <sup>-9</sup> 31,12 · 10 <sup>-9</sup>

 $\lambda_0$  und  $\Theta$  sind bei Gans sowie bei mir nach der Gestalt der Kurven bestimmt,  $\varrho_{\max}$  und r sind nach den oben angeführten Formeln (16) und (24) berechnet. Die Werte von  $\lambda_1$  sind nach den Werten der Direktionskraft D und des Weißschen molekularen Feldes  $NJ_{\infty}$  bestimmt.

Gans stellt in seiner zweiten Arbeit<sup>1</sup>) die von ihm an einem Drahte erhaltenen Werte von " $\mu$ " mit den meinigen zusammen. Das ist aber nicht zulässig: bei der Untersuchung von 20 verschiedenen Drahtsorten bei 6 verschiedenen Wellenlängen habe ich gefunden, daß die Werte von  $\lambda_0$  sowie von " $\mu$ "

<sup>1)</sup> R. Gans, Ann. d. Phys. 64. S. 250. Fig. 1. 1921.

vom Material und Drahtdurchmesser abhängen.1) Es ist wahrscheinlich, daß die Dispersion der Wellen in ferromagnetischen Metallen nicht nur von den charakteristischen Zeitwerten (Eigenperioden), den Bauelementen des Körpers abhängt, sondern auch von deren Längenwerten; von dem Standpunkt der Weißschen Kristalltheorie des Ferromagnetismus<sup>2</sup>) kann man erwarten, daß die kristallinische Struktur des Drahtes, nämlich die Kristalldimensionen, für den Verlauf der Absorption in Eisen und Nickel maßgebend ist, da die Eisen- und Nickelkristalle in den Drähten von derselben Größenordnung sind, wie die Länge der in dem Drahtmaterial sich fortpflanzenden Welle (einige Mikronen). Daraus muß nun gefolgert werden, daß man nur mit größter Vorsicht Schlüsse betreffend die Elementarmagnete ziehen kann. Das findet eine Bestätigung in den oben angeführten Werten, die Gans aus den Messungen von Loyarte berechnet. Qualitativ fallen die experimentellen Ergebnisse von Gans und Loyarte mit den meinigen zusammen, quantitativ aber erscheinen sie ganz verschieden. Dieser Unterschied hängt, wie gesagt, von der Verschiedenheit des Drahtmaterials ab, deren Einfluß auf die Berechnung des Halbmessers der Elementarmagneten man nach der Theorie von 1913 noch nicht berücksichtigen kann.

## § 3. Die Erwiderungen von R. Gans.

Auf der S. 210<sup>3</sup>) bedauert Gans, daß ich in meiner ersten Mitteilung<sup>4</sup>) keine Einzelheiten über die Ausführung der Messungen und der Berechnung der Permeabilität der Eisenund Nickeldrähte angebe. Ich muß auf die folgende Stelle meiner Arbeit<sup>5</sup>) hinweisen, wo sich die Antwort auf diese Bedenken befindet:

"In einer späteren theoretischen und experimentellen Untersuchung") habe ich die einfachen mathematischen Formeln für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten von ungedämpften

<sup>1)</sup> W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 135. 1919.

<sup>2)</sup> P. Weiß, Journ. d. Phys. 6. S. 661, 1907.

<sup>3)</sup> R. Gans, a. a. O.

<sup>4)</sup> W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.

<sup>&</sup>quot;6) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. Phys. Teil 44. S. 165, 1912." Später in Ann. d. Phys. 58. S. 105, 1919 veröffentlicht.

elektrischen Wellen an zwei parallelen Drähten erhalten und habe gefunden, daß die gemessenen Werte für unmagnetische Drähte in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Zahlen stehen. Das ermöglicht die Berechnung der scheinbaren 1) Permeabilität von magnetisierbaren Drähten von der Größe des in ihnen gemessenen Absorptionskoeffizienten. Die so gefundenen Werte von "µ" für verschiedene Drahtsorten zeigen auch in diesem Falle ein schnelles Sinken der Magnetisierbarkeit im Gebiet der Wellenlängen von einigen Zentimetern. Die folgende Tabelle zeigt die Werte der Permeabilität (in sehr schwachen Feldern) des weichen schwedischen Eisendrahtes (von 0,20 mm Durchmesser) und des Nickeldrahtes (0,05 mm) bei Wellenlängen von 72,7 bis 1,31 cm.

Wellenlänge cm				72,7	23,8	10,63	4,82	2,31	1,31
Eisen . Nickel				80 20	58 11,0	51 7,0	33,5 3,0	14,7 1,2	4,5 0,85

(Die letzte Zahl für Nickel bezieht sich für Nickeldraht von 0,20 mm Durchmesser.)

Der Vergleich angegebener Werte mit den Angaben der russischen Arbeit<sup>2</sup>), die infolge äußerer Umstände sowie Kriegsverhältnissen erst im Februar 1919 in deutscher Sprache erschien<sup>2</sup>), zeigt ganz deutlich, daß die hier angeführten und mehrere andere Zahlwerte, gefunden für verschiedene Drahtsorten mittels der Messung der Absorption der Wellen in parallelen Drähten und berechnet mittels der von mir angegebenen Formeln<sup>3</sup>), eben die Permeabilität " $\mu$ ", die ich schon längst als "scheinbare" bezeichne, darstellen.

Auf der S. 210 sagt Gans, daß ich das Dämpfungsverhältnis den angewendeten Wellen nicht anzeige und daß ich ferner die Phasendifferenz nicht berücksichtige, die, "wie wir weiterhin zeigen werden", sagt Gans, zwischen der Feld-

 <sup>&</sup>quot;Die Formeln setzen voraus, daß die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen zeigt und daß die Permeabilität unabhängig von der Feldstärke ist."

W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 44.
 165, 1912; Ann. d. Phys. 58.
 105, 1921.

<sup>3)</sup> W. Arkadiew, a. a. O. S. 192; Ann. d. Phys. 58. S. 132. 1921.

stärke H und der Induktion B bei den kurzen Wellen auftreten muß.

Das Dämpfungsverhältnis der von mir angewendeten Wellen hat aber nur kleine und meistens auch gar keine Bedeutung, da die Dämpfung der geordneten (nach Gans "scheinbaren") Schwingungen der Elementarmagnete, die hier allein beachtet werden muß, so groß ist, daß meistens überhaupt keine freie Schwingungen auftreten können. Was aber die ungeordneten (nach Gans "wahren") Schwingungen anbelagt, so ist es irrtümlich zu glauben, daß sie bei der Magnetisierung des Stoffes in Betracht gezogen werden müssen. Ihre Dämpfung kennen wir nicht und können sie nicht so einfach berechnen, wie das Gans vermutet. Den Sinn der Gansschen Berechnung dieses Wertes kann man leicht in folgender Weise darstellen: nach der Formel (7) meiner Arbeit<sup>1</sup>) ist der Koeffizient der Reibungskraft p gleich:

$$(7) p = \Theta \sqrt{\Lambda m D}.$$

Für ungeordnete Bewegung erhalten wir

$$p_1 = \Theta_1 \sqrt{K m D_1}.$$

Falls  $p = p_1$  ist,

$$\Theta_1 = \Theta \sqrt{\frac{D}{D_1}} = \Theta \frac{\lambda_1}{\lambda_0}$$
.

Für das logarithmische Dekrement  $\Delta_1$  kann man nach meiner Formel (9)

$$\Delta_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4}{\Theta_2}^2 - 1}}$$

berechnen  $\Delta_1 = 0.0381$ , den Wert also, welchen Gans gerade angibt. Man kann aber mit diesem nicht einverstanden sein, da die Umstände der geordneten und ungeordneten Bewegung sehr verschieden sind und folglich  $p_1$  nicht gleich p sein kann.

Vielleicht versteht Gans unter der Berücksichtigung der Dämpfung die Einführung in die Berechnung der Änderung des Drahtwiderstandes (infolge der Dämpfung) im Sinne seiner Formeln (87) bis (91). Das stellt aber die Entwicklung des

<sup>1)</sup> W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 929. 1913.

auch schon früher ausgesprochenen Gedankens¹) dar und die diesbezüglichen Berechnungen von Gans sind nur für exponentiell abnehmenden Strom richtig; in Wirklichkeit aber haben wir es hier zuerst mit zunehmender und erst später mit abnehmender Amplitude zu tun.

Die Phasendifferenz habe ich natürlich im Auge behalten, was aus der Fußnote S. 561 hervorgeht und besonders deutlich aus der Fig. 2 meiner russischen Arbeit (Fig. 1 der vorliegenden Arbeit), die in den Figg. 2, 3 und 4 der Arbeit von Gans reproduziert ist: die anomale Dispersion, mit der diese Kurven analog sind, ist immer mit der Phasenverzögerung eng verbunden. Die anderen Erwägungen über die Verzögerung  $\vartheta$  sind in meiner russischen Arbeit widerlegt und jetzt in vorliegender Arbeit angeführt (§ 1).

Auf der S. 211 sagt Gans, daß in meinem Diagramm²), wo ich die Werte der Permeabilität von verschiedenen Autoren zusammenstelle, die Angaben den verschiedenen Feldstärken entsprechen und deshalb nicht vergleichbar sind. "Schließlich vergleicht er in seiner Figur für sehr schwache Felder gültigen  $\mu$ -Werte bei schnellen Schwingungen mit Permeabilitäten bei geringer Periodenzahl, die zu endlichen Feldstärken gehören; bei Nickel nimmt er im stationären Fall z. B.  $\mu=150$ , während der zum Vergleich heranzuziehende Wert etwa 12 wäre)."

Auf der S. 933 meiner Arbeit ist vollständig klar gesagt: "Dieses Diagramm hatte zum Ziele, den größten von den bekannten Werten der Permeabilität darzustellen und zu zeigen, daß sogar diese größten Werte bei gewissen kleinen Perioden schnell zu geringen Werten abfallen; bei langsameren Perioden beziehen sich diese Werte auf bestimmte Feldstärken, wo die Permeabilität den Maximalwert hat. Deshalb erlaubt in diesem Gebiet die veröffentlichte Kurve keinen Vergleich mit dieser Theorie, welche nur für die kleinsten Werte der Magnetisierung richtig ist."

Schon längst haben verschiedene Verfasser bei nicht sehr schnellen Schwingungen ( $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  sec) für Eisen  $\mu$  gleich

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 58. S. 129. 1919.

Physik, Zeitschr. 14. S. 561, 1913; jetzt auch Ann. d. Phys. 64.
 S. 210, 1921.

7,6 (Cardani¹) und 3,5 (Marchant²) und für Nickel gleich 1,7 (Marchant²) gefunden; für ungefähr dieselben Perioden jedoch haben sie bei kleineren Feldstärken 125 und 43 gefunden. Die kleinen Werte dieser Verfasser sind nicht für die Abnahme der Permeabilität bei kurzen Wellen charakteristisch. Deshalb müssen wir, um die von mir gefundene spezifische Abnahme der Permeabilität zu demonstrieren, die größten der bekannten Werte für jede Periode auf das Diagramm bringen. Darum ist hier nicht 12, wie Gans meint, sondern 120 eingetragen, die mittlere aus der größten bei konstantem Feld gemessenen Permeabilitäten.

Auf der S. 245 bis 246 schreibt Gans: "Tabelle sowie die Fig. 22 stellen die magnetische Leitfähigkeit als Funktion der Wellenlänge dar. Diese Größe ist, soviel wir wissen, noch nicht bestimmt worden."

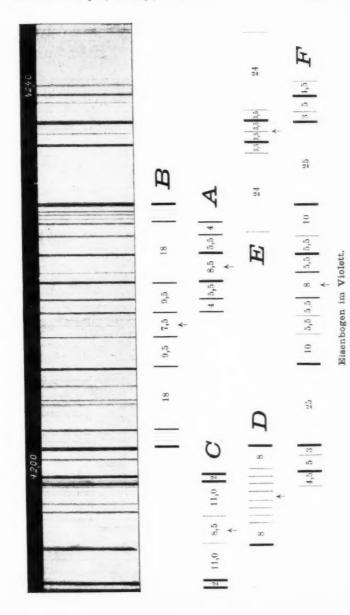
Diese Größe ist in der Arbeit von 1913 für die Eigenfrequenz des Elementarmagneten berechnet, wo sie ein Maximum aufweist. Mittels der Formeln (16) und (15), besonders (15), vgl. oben, kann man  $\varrho$  leicht auch für jede andere Periode berechnen.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität, 20. April 1921.

(Eingegangen 19. Mai 1921.

<sup>1)</sup> P. Cardani, N. Cim. (4) 7. S. 229. 1898.

<sup>2)</sup> E. W. Marchant, Proc. Roy. Soc. of Lond. 88. A. S. 254. 1913.



E. Gehreke.